ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN LEIPZIG, G. BREDIG IN ZÜRICH, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN KARLSRUHE, A. HANTZSCH IN LEIPZIG, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, M. LE BLANC IN LEIPZIG, H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, SIR W. RAMSAY IN LONDON, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA, W. SPRING IN LÜTTICH, T. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN RIGA, R. WEGSCHEIDER IN WIEN

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD
EMER. PROFESSOR D. UNIVERS. ZU LEIPZIG

UND

J. H. VAN 'T HOFF
PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN

VIERUNDSIEBZIGSTER BAND

MIT 131 FIGUREN IM TEXT,
SOWIE AUTOREN- UND SACH-REGISTER ZU BAND LXXI—LXXIV

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1910

H. .

Chr

Alf

Dar

For

Fri
Né

Ra

Rec
Se

Id

Er

J.

E.

B
Ef
F

H
J
L

Inhalt des vierundsiebzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 9. August. 1910.

Heft 2.

Ausgegeben am 9. August. 1910.

Heft 3.

Ausgegeben am 9. September 1910.

Heft 4.

Ausgegeben am 9. September 1910.

Heft 5.

Ausgegeben am 11. Oktober 1910.

Heft 6.

Ausgegeben am 15. November 1910.

Heft 6.

Ausgegeben am [illegible]

Über ultraviolette Fluoreszenz und chemische Konstitution bei zyklischen Verbindungen.

Von

H. Ley und K. v. Engelhardt.

(Mit 26 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 4. 10.)

Bei den nahen Beziehungen zwischen Fluoreszenz und Lichtabsorption war zu erwarten, dass erstere Eigenschaft auch in nahen Beziehungen zur chemischen Konstitution der Verbindungen stehen musste. In der Tat ergaben die Untersuchungen über sichtbare Fluoreszenz, die allerdings in der Regel mehr einen rein qualitativen Charakter tragen, dass derartige Beziehungen existieren.

Wie die Chromophore die Farbe organischer Verbindungen bedingen, so sollte nach R. Meyer[1]) und andern[2])[3]) die Fluoreszenz durch die Anwesenheit ganz bestimmter Atomgruppen im Molekül der strahlungsfähigen Stoffe zustande kommen, die als Fluorophore bezeichnet werden. Als derartig wirkende Gruppen wurden gewisse sechsgliedrige, meist heterozyklische Ringe, wie der Pyron-, Azin-, Oxazin-, Thiazinring, sowie die im Anthracen, Acridin u. a. enthaltenen Ringsysteme erkannt. Ferner wird hervorgehoben, dass das Vorhandensein des Fluorophors allein noch keine Fluoreszenz bedingt, dass sie erst dann zustande kommt, wenn die fluorophoren Gruppen zwischen andern dichtern Atomkomplexen gelagert sind.

Ähnlich sind die von H. Kauffmann[2]) entwickelten Ansichten, auf die in dieser Arbeit noch wiederholt Bezug zu nehmen sein wird. Für das Zustandekommen von Fluoreszenz ist in erster Linie das Vorhandensein eines „Luminophors" erforderlich, d. h. einer Verbindung, die wohl durch Teslaströme und Radiumstrahlen, nicht aber durch Licht zur Emission angeregt werden kann. Derartige Luminophore sind in erster Linie der Benzolring in Verbindung mit den Auxochromen (z. B. der

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 24, 468 (1897).

[2]) H. Kauffmann, Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution (1906); ferner: Die Auxochrome (1907). Stuttgart, Verlag Enke.

[3]) H. Ley, Zeitschr. f. angew. Chemie 21, 2027.

Hydroxylgruppe). Fluoreszenz tritt erst auf nach Einführung weiterer Gruppen, der Fluorogene (z. B. der Carboxylgruppe). Das Lumineszenzvermögen der Luminophore ist nach Kauffmann bedingt durch einen eigenartigen Zustand des Benzolringes, der besonders durch die Auxochrome zur Lumineszenz begünstigt wird.

So wertvoll auch die besprochenen Zusammenfassungen der Fluoreszenzphänomene sind, von zwingender Beweiskraft konnten sie so lange nicht sein, bis die Frage entschieden wurde, ob Verschwinden der Fluoreszenz durch Schwächung der Lichtemission überhaupt oder durch Verschiebung der Fluoreszenzbanden ins Ultraviolett hervorgerufen wird.

Deshalb ist die Entdeckung Starks, dass Benzol ultraviolette Fluoreszenz aufweist, und dass diese durch Einführung bestimmter Gruppen bis in das Gebiet des Sichtbaren verschoben werden kann, von entscheidender Bedeutung für die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution.

Nach seinen sowie in Gemeinschaft mit R. Meyer, W. Steubing und andern angestellten Versuchen[1]) ist die Fluoreszenz als eine gemeinsame Eigenschaft vieler Benzolderivate festgestellt worden. Nach Stark[2]) ist ferner Fluoreszenz und selektive Absorption genetisch miteinander verknüpft; die Fluoreszenz wird bedingt durch Absorption in einem nach Rot zu abschattierten Bandenspektrum.

Da nun, wie zahlreiche Untersuchungen gelehrt haben[3]), gerade das Absorptionsspektrum einer im Ultraviolett selektiv absorbierenden Verbindung sich chemischen Veränderungen im Molekül der absorbierenden Substanz gegenüber als besonders empfindlich erweist, so war zu erwarten, dass auch ähnliches für das ultraviolette Fluoreszenzspektrum gelten würde. Wir haben uns deshalb die Aufgabe gestellt:

1. Möglichst viele aromatische Verbindungen auf Fluoreszenzfähigkeit zu prüfen und die spektrale Lage der Fluoreszenz festzustellen, um so die Abhängigkeit der Fluoreszenz von chemischen Einflüssen zu erkennen und

2. gleichzeitig die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und Absorptionsspektrum zu untersuchen.

3. sind anhangsweise einzelne heterozyklische Verbindungen auf Fluoreszenzfähigkeit geprüft worden.

---

1) J. Stark, Physik. Zeitschrift 8, 81; J. Stark und R. Meyer, Physik. Zeitschrift 8, 250; J. Stark und W. Steubing, Physik. Zeitschrift 9, 481 und 661.

2) Physik. Zeitschrift 9, 85.

3) Die umfassendste Zusammenstellung über diese Frage hat Hartley gegeben in Kaysers „Handbuch für Spektroskopie", B. III, Leipzig, Verlag J. Hirzel (1905).

Es sei besonders hervorgehoben, dass diese Untersuchungen vorläufig nicht mit der Absicht unternommen wurden, um die untersuchte Eigenschaft als Methode zur Konstitutionsbestimmung zu verwerten, sondern um die Abhängigkeit der Fluoreszenz von rein chemischen Faktoren möglichst eingehend zu studieren.

Allgemeiner Teil.

In sämtlichen untersuchten Fällen erweist sich die sogenannte erweiterte Stokessche Regel als gültig, d. h. die Fluoreszenzbanden erscheinen bei längern Wellen als die Absorptionsbanden. Die Lage und Intensitätsverteilung der Fluoreszenzbanden ist in hervorragender Weise von der Lage und Gestalt der Absorptionsbanden des Stoffes abhängig, wodurch die Deutung der Fluoreszenzerscheinungen häufig erschwert wird. Diese Abhängigkeit erstreckt sich auf zwei Umstände:

1. wird durch die grössere oder geringere Durchlässigkeit der Lösungen die spektrale Beschaffenheit des erregenden Lichtes beeinflusst;

2. wird das aus der Lösung austretende Fluoreszenzlicht mehr oder weniger absorbiert werden.

Fig. 1 zeigt, wie der verschieden steile Verlauf der Absorptionskurve einen Teil des Fluoreszenzlichtes absorbiert und dadurch eine Verschiebung der Fluoreszenzbanden hervorruft.

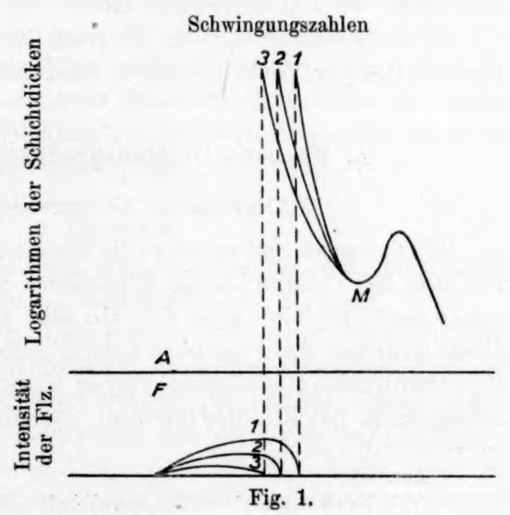


Fig. 1.

In *A* sind drei verschiedene Absorptionskurven (Schwingungskurven), d. h. die Punkte beliebiger, jedoch gleich starker Absorption in ihrer Abhängigkeit von der logarithmischen Schichtdicke nach ihrer spektralen Lage gezeichnet, in *F* ist die zu jedem Falle gehörige Fluoreszenz angegeben, und zwar sowohl die spektrale Verteilung (Abszisse), als auch die Intensitätsverteilung (Ordinate).

Das Maximum der selektiven Absorption *M* liegt stets bei gleicher Wellenlänge, nur eine sich überlagernde kontinuierliche Absorption verursacht diese „scheinbare" Verschiebung der Fluoreszenzbanden.

Das Fluoreszenzspektrum des Benzols besteht, wie Stark[1]) fand, und wie wir durchaus bestätigen können, aus vier Einzelbanden, die, nebeneinanderliegend, zwischen $^1/_\lambda = 3225 - 3736$ erscheinen.

Um die Wirkungsweise der verschiedenen Substituenten im Benzolring auf die Fluoreszenzerscheinungen zu charakterisieren, scheint es zweckmässig, sich der folgenden Nomenklatur zu bedienen, die übrigens auch auf Absorptionserscheinungen entsprechende Anwendung finden sollte[2]): ein die Fluoreszenzbande nach kürzern Wellen verschiebender Substituent sei hypsoflor, nach längern Wellen verschiebender bathoflor genannt. Zur Bezeichnung der Wirkung eines Substituenten auf die Intensität des Fluoreszenzlichtes sind die Ausdrücke auxoflor und diminoflor am Platze.

Zunächst sollen ganz allgemein die Wirkungsweisen der einzelnen Substituenten beschrieben und hierzu

A. die Monosubstitutionsprodukte,

B. die Bi- und Polysubstitutionsprodukte des Benzols behandelt werden; auch wird die Unterscheidung nötig werden, ob gleiche oder verschiedene Gruppen im Benzolkern vorhanden sind. Sodann sollen

C. die Substitutionen in der Seitenkette des Benzolringes besprochen werden; schliesslich ist

D. die Beschreibung der Fluoreszenzerscheinungen einzelner heterozyklischer Verbindungen anzuführen.

A. Monosubstitutionsprodukte des Benzols.

1. Aliphatische Kohlenwasserstoffreste.

Alkylgruppen sind auxoflor; die Einzelbanden des Benzols erscheinen, wie stets bei Substitution im Benzolkern, zu einer breiten Bande verschmolzen[3]), zugleich zeigt sich ein sehr geringer bathoflorer Einfluss dieser Gruppen, der gegenüber andern, später anzuführenden Beispielen als verschwindend bezeichnet werden muss. Das Molekulargewicht der Substituenten hat sich hier innerhalb des untersuchten Gebietes ($-CH_3$,

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Vgl. Francesconi und Bargellini, Rend. d. R. Accad. d. Lincei 15, 188 (1906).

[3]) Bei andern Ringsystemen trifft das, wie Versuche im hiesigen Institut bei Naphtalinverbindungen gezeigt haben, nicht immer zu, indem die schmalen Fluoreszenzbanden des Naphtalins auch bei einigen Substitutionsprodukten erhalten bleiben ($C_{10}H_7CH_3$, $C_{10}H_7Cl$ usw.).

$-C_2H_5$, $-C_3H_7$) als nicht deutlich ausschlaggebend auf die Fluoreszenzerscheinungen erwiesen.

Auch Vinyl ($-CH=CH_2$) und Acetyliden ($-C\equiv CH$) haben auxofloren Einfluss, wenn auch von geringerem Grade als die Alkylgruppen. Besonders stark ist hier die bathoflore Wirkung, wobei hervorzuheben ist, dass $-CH=CH_2$ die Fluoreszenzbande des Benzols stärker verschiebt als $-C\equiv CH$.

Nach Baly und Collie[1]) wird die Absorption des Benzolringes durch Alkyle weder in der spektralen Lage, noch in der Intensität wesentlich beeinflusst, nur der Charakter der selektiven Absorption ändert sich: die sieben Absorptionsbanden des Benzols werden zu einer schmalen und einer breiten Bande verschmolzen. Die ungesättigten Gruppen verändern jedoch die Absorption derart, dass die Bande bei viel längern Wellen und mit viel stärkerer Intensität[2]) hervortritt. Der Charakter der Benzolbanden wird hier auch stärker beeinflusst als bei den Alkylbenzolen: die Bande ist abgeflachter. Die Einführung mehrerer Alkyle, vornehmlich des Methyls, ist von Stark und Steubing[3]) untersucht worden. Häufung der Gruppen wirkt diminoflor und bathoflor in geringem Masse. Sechs Methylgruppen am Benzolring (Hexamethylbenzol) haben jedoch die auxoflore Wirkung des ersten Methyls aufgehoben und sogar die Fluoreszenz des Benzols wesentlich geschwächt.

Wenn auch diese Erscheinung auf eine sich überlagernde kontinuierliche Absorption zurückgeführt werden könnte, so scheint diese Erklärung doch nicht genügend, da bei Hexamethylbenzol eine als wesentlich zu bezeichnende Verschiebung der gesamten Absorptionsbande um ca. 200 reziproke Ångströmeinheiten (A. E.) zu verzeichnen ist.

2. Halogene.

Bei den Monohalogenbenzolen zeigt sich eine mit steigendem Atomgewicht stärker werdende batho- und diminoflore Wirkung.

Die Absorptionserscheinungen äussern sich darin, dass die spektrale Lage der selektiven Absorption sowie ihre Intensität (vgl. Anmerkung auf S. 5) nicht verändert werden, die Banden werden jedoch undeutlicher und flacher; Fluorbenzol hat drei schmale, Chlorbenzol

[1]) Journ. Lond. Chem. Soc. **87**, 1332.

[2]) Unter Intensität ist hier die kleinste Schichtdicke verstanden, bei der die Absorption beim Maximum der Bande sich zeigt. Zu unterscheiden ist davon die Tiefe der Bande, „persistence“ nach Baly und Desch (Journ. Lond. Chem. Soc. **85**, 1029), d. h. die Differenz der Logarithmen der Schichtdicken, zwischen denen die Bande erstmalig erscheint und wieder verschwindet (vgl. Fig. 1).

[3]) Loc. cit.

ein schmales und ein breites Band, Brombenzol ein sehr flaches Band, während Jodbenzol nur einen Knick seiner Absorptionskurve, jedenfalls keine typische selektive Absorption aufweist. Jodbenzol gab bei unserer Versuchsanordnung keine deutliche Fluoreszenz mehr, während Stark eine solche, und zwar von ähnlicher Intensität wie bei Brombenzol konstatieren konnte. Das Fehlen einer Fluoreszenz würde mit der Starkschen Theorie, nach der selektive Absorption und Fluoreszenz genetisch verknüpft sind, durchaus in Übereinstimmung stehen.

Die äusserst starke diminoflore Wirkung des Jods aber könnte auch nur scheinbar sein und mit dem Verlauf der Absorptionskurve des Jodbenzols in Beziehung stehen. Wie die Kurven zeigen, absorbiert Jodbenzol in dickern Schichten weit mehr als die übrigen Halogenbenzole; es könnte sich demnach auch um eine Absorption der Fluoreszenzbande handeln. Anderseits ist es aber auch nicht ausgeschlossen, dass vor allem das Jod die Schwingungen des Benzolkernes derart beeinflusst, dass die Fluoreszenzfähigkeit desselben vollkommen zerstört wird, denn Jod hat auf die Absorptionserscheinungen der aliphatischen Verbindungen einen grossen Einfluss, wie die Absorption einiger Alkyljodide lehrte. Das bei Jodäthyl auftretende Band deutet auf einen stark chromophoren Charakter dieses Halogens. Dieses Band liegt bei denselben Wellenlängen wie die selektive Absorption des Benzols.

Wie die Untersuchung zweier Beispiele gezeigt hat, bewirkt das Auftreten zweier gleicher Halogene am Ring eine einfache Addition der Wirkungen in Betreff der Fluoreszenz in qualitativer Hinsicht. *p*-Dichlorbenzol fluoresziert schwächer und bei längern Wellen als Chlorbenzol, die an sich sehr schwache Fluoreszenz des Brombenzols ist beim *p*-Dibrombenzol völlig verschwunden.

3. Hydroxylgruppe.

Beim Phenol zeigt sich ein grosser Einfluss des Hydroxyls auf die Fluoreszenz des Benzols, der sowohl von auxoflorer wie bathoflorer Art ist. Salzbildung mit Alkali hat eine Schwächung der Fluoreszenz zur Folge, gleichzeitig tritt eine geringe Verschiebung der Bande nach längern Wellen auf. Ätherbildung (cf. Anisol) bewirkt keine wesentliche Veränderung der Fluoreszenzerscheinungen. Die Wirkung der Ätherbildung ist schwach auxoflor und schwach hypsoflor.

Die vom Benzol, sowohl was spektrale Lage wie auch Intensität und Charakter des Bandes betrifft, verschiedene Absorption des Phenols[1]) ändert sich parallel den Fluoreszenzerscheinungen. Anisol hat eine wenig tiefere

[1]) Baly und Ewbank, Journ. Chem. Soc. 87, 1347.

Bande bei kürzern Wellen als Phenol, Phenolnatrium eine flachere Bande bei längern Wellen. Eine Absorption der erregten Fluoreszenz in der Lösung erscheint im letztern Falle jedoch durchaus möglich, besonders da das Ende der Fluoreszenzbande bei Phenolnatrium nicht wesentlich nach Rot zu gegen die Fluoreszenzbande des Phenols verschoben erscheint.

Salzsäurezusatz beeinflusst die Fluoreszenz des Phenols nicht in merklicher Weise, während bei der Absorption ein Einfluss vorhanden ist: die Verbindung wird durchlässiger.

4. Cyangruppe ($-C\equiv N$).

Die starke Fluoreszenz des Benzonitrils ist nach ihrer spektralen Lage und Intensität der des Phenols ausserordentlich ähnlich. Hier ist ein sehr bemerkenswerter Parallelismus zwischen Fluoreszenz und Absorption zu konstatieren, denn nach Baly und Collie[1]) ist die Schwingungskurve des Benzonitrils der des Anisols ähnlich.

Dieser Einfluss auf die Fluoreszenz und die Analogie zwischen Cyan- und Hydroxylgruppen wird durch zwei bei den Bisubstituenten zu besprechende Fälle bestätigt.

5. Carboxyl- und Carbonylgruppe.

Die Carboxylgruppe ist zwar ebenso stark bathoflor wie das Hydroxyl, im Gegensatz dazu aber beträchtlich diminoflor. Wie auch Stark[2]) schon gefunden hatte, besitzt Benzoesäure eine sehr schwache Fluoreszenz, die beim Natriumsalz weiter geschwächt erscheint. Über die Carboxalkylgruppen lassen sich keine bestimmten Angaben machen, jedenfalls hat bei Benzoesäureester die Fluoreszenzintensität nicht so zugenommen wie bei Ätherbildung der Phenole. Wie aus früher bekannten Beispielen[3]) und einzelnen Neumessungen hervorgeht, ist die selektive Absorption der aromatischen Carbonsäuren ihrer Lage nach zwar gegen die des Benzols ebenso verschoben wie die der Phenole, das Band ist aber viel flacher und undeutlicher. Salzbildung ruft im Gegensatz zur Salzbildung der Phenole eine recht geringe Veränderung der selektiven Absorption hervor. Die Verschiebung der Bande erfolgt hier in entgegengesetzter Richtung, nach dem kurzwelligen Ende des Spektrums hin. Die Absorption von Ester und Säure ist praktisch identisch, wie es auch Hartley und Baly[4]) öfters betont haben.

[1]) Loc. cit. S. 5.

[2]) Loc. cit. S. 2.

[3]) Vgl. Hartley, loc. cit. S. 2, und Baly und Collie, loc. cit. S. 5, sowie Baly und Schaefer, Journ. Chem. Soc. **93**, 1808.

[4]) Loc. cit. S. 2.

Um die Wirkung zweier Carboxyle auf die Schwingungen des Benzolringes zu studieren, wurde die *o*-Phtalsäure untersucht. Doch lassen sich weder von der Säure, noch den Natriumsalzen bestimmte Angaben über Lage der Fluoreszenzbande machen, da die Intensität derselben zu schwach ist.

Diese schwache Fluoreszenz deutet darauf, dass beide Carboxyle sich in ihrer schwächenden Wirkung unterstützen. Ähnlich der *o*-Phtalsäure verhalten sich das Säureanhydrid und Säureimid.

6. Aminogruppen.

Schon öfters ist darauf hingewiesen worden[1]), dass die Aminogruppe die Fluoreszenz stark beeinflusst, in der Regel die Intensität derselben stärkt und die Farbe des Fluoreszenzlichtes vertieft. Beim Anilin zeigt sich dieser auxo- und bathoflore Einfluss auch im Ultraviolett mit voller Deutlichkeit.

Salzsäurezusatz, also Salzbildung, schwächt die Intensität. Die selektive Absorption des Anilins ist gegen die des Benzols stark nach Rot verschoben[2]), das Band ist tief und erscheint bei geringerer Schichtdicke, bzw. Konzentration als die Benzolbanden. Nach Baly wirkt Salzbildung hypsochrom, indem die Benzolbanden zum Teil in gleicher Intensität und Lage wie beim Benzol selbst zum Vorschein kommen. Das Wiederauftreten der Einzelbanden muss nach neuern Untersuchungen[3]) in Zweifel gezogen werden, wie im experimentellen Teil noch eingehender begründet werden soll. Jedenfalls scheint aber Lage und Intensität der selektiven Absorption darauf zu deuten, dass mit Absättigung der freien Stickstoffvalenzen der Benzolcharakter wieder hervortritt. Trotz eingehender Versuche ist es nicht gelungen, beim Chlorhydrat des Anilins eine Fluoreszenz in dem Bereiche nachzuweisen, wo Benzol fluoresziert. Die trotz geringerer Absorption im emittierenden Spektralbereich schwächere Fluoreszenz des Anilinsalzes liegt bei denselben Wellenlängen wie die des Anilins. Die Tatsache, dass ein grosser Überschuss von Salzsäure die Fluoreszenz vollkommen zu vernichten vermag, legte die Vermutung nahe, dass in den sauren Lösungen des Anilinchlorhydrates nur die in Lösung vorhandene hydrolytisch abgespaltene Base das Fluoreszenzlicht emittiere. Exakt wird sich diese Frage erst entscheiden lassen, wenn parallel mit den Fluoreszenzmes-

---

[1]) Kauffmann, Loc. cit. S. 1.

[2]) Baly und Collie, loc. cit. S. 5.

[3]) H. Ley und M. Ulrich, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3441.

sungen Bestimmungen der hydrolytischen, bzw. alkoholytischen Dissociation im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5NH_3Cl \rightleftarrows C_6H_5NH_2 + HCl$$

gemacht werden. — Auch scheint es nicht ausgeschlossen, dass der Überschuss an freier Salzsäure als Lösungsmittel durch besondern Einfluss die eigentliche Wirkung der Salzbildung verschleiert, dass also die Salzsäure eine spezifische Wirkung auf den die Fluoreszenz erregenden Mechanismus ausübt. Absorption des erregten Lichtes durch überschüssige Salzsäure ist bei der grossen Durchlässigkeit dieser Säure nicht zu erwarten, wie auch die Absorptionsmessungen an stark sauren Anilinlösungen keinen Unterschied gegen die verdünntern zeigen. Wenn somit auch der direkte Einfluss der salzsauren Aminogruppe auf die Schwingungen des Benzolringes nicht festzustellen ist, so kann die in vielen Fällen, besonders bei später anzuführenden Bisubstitutionsprodukten beobachtete Schwächung der Fluoreszenzintensität und gleichzeitiges Verbleiben der Bande in demselben Spektralbereiche als Charakteristikum der Fluoreszenz aromatischer primärer Aminsalze aufgefasst werden.

Bei einer sekundären Anilinbase, dem Monoäthylanilin wurde eine schwächere Fluoreszenz bei längern Wellen als bei Anilin festgestellt.

Das tertiäre Dimethylanilin fluoresziert wiederum schwächer als die sekundäre Base, die Fluoreszenzbande erscheint aber nicht weiter nach Rot verschoben; hier kann jedoch die geringe Intensität des emittierenden Lichtes die Ursache dieser Ausnahme sein; nur eine genaue Bestimmung des Maximums könnte eine zu erwartende, aber sicher recht geringe bathoflore Wirkung des zweiten Methyls am Stickstoff dartun.

Salzbildung verändert bei der sekundären Base die Fluoreszenz in sehr geringem Masse. Bei Dimethylanilin wirkt Salzbildung merkwürdigerweise deutlich auxoflor. Diese mit den Veränderungen der Absorptionsverhältnisse nicht parallel gehende Veränderung hat sich in mehrern Fällen bestätigt. Ein steigender Überschuss von Salzsäure bringt die anfänglich sich verstärkende Fluoreszenz des Salzes schliesslich zum Verschwinden.

$-NH_2$, $-NHCH_3$ und $-N(CH_3)_2$ haben also einen in der angeführten Reihenfolge sinkenden auxofloren Einfluss. Die Absättigung der freien Stickstoffvalenzen schwächt bei NH_2 die Fluoreszenzintensität, hat bei $NHCH_3$ keinen wesentlichen und bei $N(CH_3)_2$ einen verstärkenden Einfluss.

Das Absorptionsband des Anilins[1]) wird durch Einführung der Methyle an den Stickstoff um einen geringen Betrag nach Rot verschoben, gleichzeitig zeigt sich, entsprechend der allmählichen Belastung des Stickstoffs mit Äthylgruppen, die Andeutung einer zweiten Absorptionsbande bei den Wellen, bei denen Benzol selektiv absorbiert. Salzbildung bringt nach Balys Messungen, die wir im allgemeinen bestätigen können, in allen drei Fällen eine Absorptionsbande hervor, die in der Benzolregion liegt.

7. Die Nitrogruppe.

Dass die Nitrogruppe in der Regel auf die sichtbare Fluoreszenz hemmend wirkt, wurde schon von andern Forschern[2]) betont. Jedoch auch beim Nitrobenzol, als der einfachsten aromatischen Nitroverbindung, konnte keine Fluoreszenz nachgewiesen werden. Nach Baly[1]) zeigt Nitrobenzol keine ausgesprochene Absorptionsbande, nur die Andeutung einer solchen bei Wellenlängen, bei denen Benzol selektiv absorbiert. Die Intensität dieser Absorption ist viel grösser als beim Benzol, d. h. die Bande erscheint hier bei viel geringern Schichtdicken als dort.

Die Absorption des Nitrobenzols erstreckt sich ferner bei grössern Schichtdicken bis ins Violett, was die gelbe Farbe der Verbindung erklärt. Das Ausbleiben von Fluoreszenz bei dieser Verbindung kann deshalb mit der Absorption zusammenhängen. Eine andere Möglichkeit ist die, dass die Nitrogruppe wie auch andere Chromophore einen spezifischen Einfluss auf den Zustand des Benzols ausübt, der sich im Sinne der Starkschen Auffassung plausibel machen lässt (siehe S. 21 ff). Wenn trotzdem in manchen Fällen beobachtet worden ist, dass durch direkte Einführung von NO_2, sowie von NO_2-haltigen Gruppen in Verbindungen, die für sich nicht oder schwach fluoreszieren, intensiv fluoreszierende Stoffe erzeugt werden[3]), so wird man diese Erscheinung auf den wechselseitigen Einfluss der Nitrogruppen auf andere im Molekül vorhandene Gruppen zurückführen müssen.

B. Der Einfluss zweier verschiedener Substituenten auf die Fluoreszenz des Benzols.

Um einen Überblick über die Fluoreszenzerscheinungen komplizierter Verbindungen zu gewinnen, musste zunächst festgestellt werden,

---

[1]) Baly und Collie loc. cit. S. 5.

[2]) Vgl. besonders Kauffmann loc. cit. S. 1.

[3]) H. Ley, Berl. Ber. 41, 1637. H. Kauffmann, Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2341 und 41, 4396.

in welchem Masse der Einfluss von Substituenten als ein additiver zu bezeichnen ist. Ganz allgemein wird folgender Schluss berechtigt sein:

Wie die Fluoreszenzerscheinungen der Monosubstitutionsprodukte des Benzols, natürlich abgesehen von dem eingangs erwähnten verschleiernden Einfluss der Absorption, den alleinigen Einfluss der betreffenden Substituenten auf die Schwingungen des Benzolkerns verdeutlichen, so wird ein additives Verhalten in bezug auf die Fluoreszenz bei Bisubstitutionsprodukten darauf hinweisen, dass keine gegenseitige Beeinflussung der Gruppen vorliegt; starke Abweichungen werden dagegen darauf hindeuten, dass eine solche gegenseitige Beeinflussung stattfindet. Es soll allerdings gleich darauf hingewiesen werden, dass man mangels exakter Methoden, sowie wegen der Kompliziertheit der Erscheinungen überhaupt das Zutreffen des additiven Verhaltens oder Abweichungen davon lediglich nur roh zu schätzen in der Lage ist. In manchen Fällen jedoch sind Abweichungen vom additiven Einfluss der Substituenten ausser allem Zweifel.

Es mögen zunächst die Einflüsse einzelner wichtiger Gruppen auf die Fluoreszenz einfacher Benzolderivate, soweit sie Gegenstand unserer Experimente gewesen sind, besprochen werden.

1. Die Methylgruppe.

Einführung von Methyl in einfache Benzolderivate hat eine geringe bathoflore Wirkung, die bei einzelnen Verbindungen bis zu 100 reziproken Ångströmeinheiten betragen kann. Gleichzeitig kann bei mehrern Verbindungen, so bei den Chlortoluolen und den Natriumsalzen der Kresole eine diminoflore Wirkung des Methyls konstatiert werden. Beachtet man, dass sowohl Einführung von Chlor als auch Salzbildung am Phenolhydroxyl fluoreszenzschwächend wirkt, so wird man kaum fehlgehen, wenn man dem Methyl überhaupt einen sehr geringen Einfluss auf das Fluoreszenzphänomen zuspricht. Nur bei den Dimethyltoluidinen zeigt sich eine merkwürdige Wirkung. Die hier an sich fluoreszenzverstärkende Wirkung des Methyls bewirkt gleichzeitig, dass Salzbildung nicht mehr fluoreszenzverstärkend, wie beim Dimethylanilin, sondern schwächend wirkt.

Eine solche auxoflore Wirkung hatte das Methyl auch bei Einführung ins Benzol. Beim *O*-Dimethyltoluidin hat sich eine durch das Methyl bewirkte beträchtliche Verschiebung der Absorptionskurve ins Ultraviolett nachweisen lassen. Toluol dagegen absorbiert bei grössern Schichtdicken im der Fluoreszenzemission naheliegenden Spektralbereiche stärker als Benzol. Die auxoflore Wirkung beim Dimethyltoluidin,

nicht aber beim Toluol, kann daher durch geringere Absorption des erregten Lichtes in der Lösung hervorgebracht werden.

Methyl wirkt somit bei Einführung in einfache Benzolderivate im Gegensatz zur Einführung in Benzol entweder wenig schwächend oder gar nicht auf die Intensität ein und ist gleichzeitig schwach bathoflor.

Einführung von Alkylen in aromatische Verbindungen wirkt, wie bekannt, auf die selektive Absorption nicht wesentlich ein und stets die Bande wenig nach Rot verschiebend; die Schichtdicke, bei der unter konstanten Bedingungen die Bande sichtbar wird, ändert sich nicht wesentlich.

Der starke Einfluss des Methyls beim *o*-Dimethyltoluidin wird eventuell auf die besondere, vielleicht sterische Wirkung des Methyls auf die Dimethylamidogruppe zurückzuführen sein.

2. Chlor.

Einzelne untersuchte Chlorverbindungen bestätigen den diminofloren und bathofloren Einfluss dieses Halogens. Eine Ausnahme bilden die drei Chloraniline, die nach unsern Messungen keine Fluoreszenz zeigen, während eine solche, entsprechend dem starken auxofloren Einfluss der Aminogruppe, in stärkerm Masse als bei Chlorbenzol erwartet werden sollte. Wegen grosser Zersetzlichkeit dieser Substanzen kann jedoch aus dem abnormen Verhalten keine Schlussfolgerung gezogen werden.

3. Hydroxyl und Methoxyl. Carboxyl.

Bei den Kresolen zeigen sich, wie schon bei Besprechung der Einwirkung des Methyls gesagt wurde, keine Besonderheiten. Auch hier zeigen die Natriumsalze eine schwächere Fluoreszenz als die Phenole. Beim *o*-Chlorphenol überwiegt gleichfalls der schwächende Einfluss des Chlors die auxoflore Wirkung der Hydroxylgruppe.

Besondere Aufmerksamkeit wurde auf das Studium der Oxy- und Methoxybenzoesäuren und ihrer Natriumsalze verwendet.

Der auxoflore Einfluss des Hydroxyls und der diminoflore des Carboxyls heben sich bei der *o*-Oxybenzoesäure gegenseitig auf. Mit Entfernung der Gruppen voneinander scheint der Einfluss des Carboxyls zu überwiegen.

Der beiden Substituenten eigene bathoflore Einfluss tritt hier in verstärktem Masse, und zwar bei der *o*-Verbindung am stärksten, zutage. Bei der *o*-Methoxybenzoesäure ist dieser Einfluss jedoch wesentlich schwächer als bei der *o*-Oxybenzoesäure, was bei sonst beobach-

teter Ähnlichkeit von OH und OCH_3 auf eine gegenseitige Beeinflussung von Hydroxyl und Carboxyl in Orthostellung hinweist.

Während bei Phenol und Benzoesäure die Salzbildung diminoflor wirkt, ist hier, sowohl bei den Mononatriumsalzen als auch den Dinatriumsalzen, im allgemeinen eine Zunahme der Fluoreszenzintensität zu beobachten, eine Tatsache, die für Salicylsäure schon früher[1]) bekannt war.

In einigen Fällen tritt bei der Salzbildung spektrale Verschiebung der Fluoreszenzbanden auf, in andern nicht. Da sich allgemein gültige Gesetzmässigkeiten der ziemlich komplizierten Erscheinungen bis jetzt nicht ergeben haben, so sei auf eine zusammenfassende Wiedergabe der Resultate verzichtet und auf das im zweiten Teil der Arbeit angeführte Beobachtungsmaterial verwiesen.

Danach muss eine gewisse gegenseitige Beeinflussung von Hydroxyl und Carboxyl angenommen werden, was auch chemisch nicht unwahrscheinlich ist. Da der Hydroxylgruppe unter Umständen schwach basische Eigenschaften zukommen, so ist bei den Oxysäuren die Bildung innerer Salze bis zu einem gewissen Betrage nicht ausgeschlossen.

Die Absorptionserscheinungen dieser Verbindungen sind gleichfalls recht kompliziert, doch lässt sich im allgemeinen sagen, dass die Absorptionsbande bei den freien Säuren gegen die der Benzoesäure und des Phenols nach Rot verschoben erscheint; die *p*-Verbindungen haben jedoch ihre Banden bei kürzern Wellen. Die „hypsochrome" Wirkung der gleichzeitig eingeführten an sich bathochromen Gruppen bewirkt Verschiebung der Absorptionsbande ins Gebiet der Benzolabsorption; die Banden treten jedoch bei ungefähr denselben Schichtdicken auf wie bei Benzoesäure.

Zusatz eines Äquivalentes Natriumäthylat bewirkt eine geringe Verschiebung der Absorptionsbande nach kürzern Wellen. Weiterer Natriumäthylatzusatz wirkt bathochrom, und zwar stärker bathochrom als der erste Zusatz hypsochrom.

Die Anisidine zeigen keine besondern Anomalien betreffend des additiven Verhaltens von Methoxyl- und Aminogruppe.

4. Amino- und Carboxylgruppe.

Bei den untersuchten aromatischen Aminosäuren werden die bei den Aminen beobachteten Erscheinungen in vollem Masse bestätigt. Das Carboxyl hat die Intensität der Fluoreszenz nicht wesentlich be-

[1]) Kauffmann loc. cit. S. 1.

einflusst, ihre spektrale Lage ist bis ins violette Spektralbereich verschoben.

Wenn auch Anthranilsäure nach photographischen Messungen bei geringem Überschuss von Salzsäure zunächst eine geringe Verstärkung der Fluoreszenzintensität zeigt, so lässt sich mit blossem Auge jedoch leicht feststellen, dass weiterer Zusatz von Säure die Lichtemission schwächt wie beim Anilin. Wie Monomethylanilin schwächer fluoresziert als Anilin, so zeigt auch Monomethylanthranilsäure und sein Methylester schwächere Fluoreszenz als die Anthranilsäure; Salzbildung hat hier ebensowenig einen merklichen Einfluss auf die Fluoreszenzintensität wie bei Monoäthylanilin. Beim Dimethylanthranilsäuremethylester ist keine oder nur äusserst geringe Fluoreszenz zu beobachten, der schwächende Einfluss des Carboxyls ist hier am deutlichsten merklich. Das Chlorhydrat zeigt jedoch eine enorme, im sichtbaren gut kontrollierbare Verstärkung der Emission. Diese Verstärkung war beim Dimethylanilinchlorhydrat, wenn auch in schwächerm Masse, zu beobachten.

Interessant ist das Verhalten des dem Ester (I) isomeren *o*-Benzbetains (II):

$$C_6H_4\langle{}^{N(CH_3)_2}_{CO.OCH_3} \quad (I) \qquad C_6H_4\langle{}^{N(CH_3)_3}_{CO}\rangle O \quad (II)$$

Das *o*-Benzbetain zeigt eine sehr schwache Fluoreszenz, wie sie auch beim Phenyltrimethylammoniumchlorid beobachtet werden konnte. Gegenwart von überschüssiger Salzsäure bringt in beiden Fällen die Fluoreszenz fast zum Verschwinden. Diese diminoflore Wirkung ist bei der geringen Intensität aber nicht als wesentlich zu betrachten.

Die freie Dimethylanthranilsäure zeigt nun ein dem *o*-Benzbetain und nicht seinem Methylester analoges Verhalten. Salzsäure bewirkt hier nicht eine solch starke Zunahme der Fluoreszenzintensität wie beim Ester, die Intensität bleibt fast unverändert.

Hieraus lässt sich der Schluss ziehen, dass der freien Dimethylanthranilsäure eine analoge Struktur zukommt wie dem *o*-Benzbetain. Eine geringe Verschiedenheit der beiden Fluoreszenzspektra erklärt sich vermutlich dadurch, dass in dem einen Falle Wasserstoff, im andern Methyl mit dem Stickstoff in Beziehung steht.

$$C_6H_4\langle{}^{NH(CH_3)_2}_{CO}\rangle O \qquad C_6H_4\langle{}^{N(CH_3)_3}_{CO}\rangle O \qquad C_6H_4\langle{}^{N(CH_3)_2}_{COOCH_3}$$

Säure, Betain, Ester.

Die kürzlich veröffentlichten[1]) Absorptionskurven dieser Verbindungen beweisen selbständig dieselbe Annahme. Es sei darauf hingewiesen, dass hier wohl einer der ersten Fälle vorliegt, in dem die Fluoreszenzerscheinungen die Struktur einer Verbindung eindeutig festzustellen gestatten.

Stellung der Gruppen zueinander.

Der Einfluss, den die räumliche Entfernung der Substituenten auf die Fluoreszenzerscheinungen ausübt, lässt sich noch nicht in gesetzmässiger Weise feststellen, da das für die Ultraviolettfluoreszenz gesammelte Beobachtungsmaterial nicht ausreichend genug erscheint; eine allgemeine Diskussion der anscheinend verwickelten Erscheinungen soll deshalb nach Abschluss einer andern Untersuchung auf später verschoben werden. In einigen Fällen scheint tatsächlich die räumliche Verteilung der Gruppen besonders Fluoreszenz begünstigend (auxoflor) zu wirken, wodurch natürlich ebenfalls Abweichungen vom additiven Verhalten (vgl. S. 11) bedingt werden, die vielleicht in Kauffmanns Sinne durch eine Änderung des Benzolzustandes zu deuten sind. Ob aber der von Kauffmann[2]) für die sichtbare Fluoreszenz aufgestellte Verteilungssatz der Auxochrome, nachdem die Auxochrome, z. B. zwei Hydroxylgruppen in *p*-Stellung, sich begünstigen, in andern Stellungen hemmen, allgemeine Gültigkeit besitzt, scheint mit Rücksicht auf die Messungen von Stark und Steubing[3]) bei den isomeren Dioxybenzolen noch zweifelhaft, wo sich die *p*-Verbindung von den Isomeren lediglich dadurch unterscheidet, dass ihre Fluoreszenzbande weiter nach Rot verschoben ist. Die ausschliessliche Betrachtung sichtbarer Fluoreszenz kann aber zu den gröbsten Täuschungen Anlass geben, wie die nach Starks Entdeckung der ultravioletten Fluoreszenz des Benzols notwendig gewordene Revision aller diesbezüglich aufgestellten Regeln zur Genüge dartut. Dass bisweilen auch das Absorptionsspektrum durch die Stellung der Gruppen beeinflusst wird, so dass der *p*-Substitution eine bevorzugte Rolle zukommt, ist aus den Untersuchungen von Hartley[4]) sowie von Baly und Collie[4]) bekannt.

C. Substitution in der Seitenkette.

Allgemein hat sich ergeben, dass, sobald ein Substituent in eine gesättigte Seitenkette und nicht in den Kern tritt, die bathoflore Wirkung

---

[1]) Ley und Ulrich loc. cit. S. 8.

[2]) Fluoreszenz und chemische Konstitution, S. 35 und 89, loc. cit. S. 1.

[3]) Physik. Zeitschr. **9**, 481 (1908).

[4]) Loc. cit., S. 2 u. 5.

selbst der in diesem Sinne am stärksten wirkenden Gruppen fast völlig verschwindet. Fast alle untersuchten Substanzen fluoreszieren in demselben Spektralbereich wie Benzol.

Auch die Absorptionserscheinungen lassen sich ganz allgemein dahin zusammenfassen[1]), dass die Absorptionsbanden bei der für die Benzolabsorption eigentümlichen spektralen Lage und entsprechenden Schichtdicken erscheinen; die Banden sind aber fast stets flacher und undeutlicher. In einzelnen Fällen kann von einer selektiven Absorption kaum mehr die Rede sein (Phenylessigsäure, Benzylalkohol). Nur die auxo-, bzw. diminoflore Wirkung der Substituenten tritt noch mehrfach, wenn auch in geschwächtem Masse zutage. Benzylalkohol und Benzylcyanid fluoreszieren stärker als Benzol, Phenylessigsäure schwächer. Salzbildung beeinflusst beim Benzylalkohol nicht mehr merklich die Fluoreszenz. Bei Phenylessigsäure bewirkt Salzbildung eine beträchtliche Zunahme der Fluoreszenzintensität; gleichzeitig zeigt die Absorptionskurve ein deutliches Band, das bei der freien Säure nur andeutungsweise zu erkennen war. Benzylchlorid zeigt keine Fluoreszenz, das Chlor hat hier eine besonders starke diminoflore Wirkung. Merkwürdigerweise zeigt Benzylamin eine sehr schwache Fluoreszenz, die durch Salzbildung verstärkt wird. Der grosse Einfluss der Amidogruppe ist in der α-Stellung von entgegengesetztem Einfluss als am Kern, eine Tatsache, auf die bei Besprechung der Chinolinfluoreszenz noch zurückzukommen sein wird.

Geringer wird der Einfluss der Substituenten bei Verlängerung der Seitenkette. Das Carboxyl verleugnet in der Hydrozimtsäure seinen diminofloren Einfluss, Salzbildung bewirkt keine Änderung der Fluoreszenzerscheinungen.

Wird in der Seitenkette die einfache Kohlenstoffbindung durch Äthylen- oder Acetylenbindung ersetzt, so treten ganz ausserordentliche Erscheinungen zutage. Zimtsäure, sowie ihr Natriumsalz haben keine Fluoreszenz, Phenylpropiolsäure fluoresziert mit mittlerer Intensität bei bedeutend längern Wellen als Benzol, das Fluoreszenzband reicht sogar ins sichtbare Spektralbereich hinein; beim Natriumsalz ist diese Fluoreszenz wiederum verschwunden. Treten zwei Substituenten in die Seitenkette, so sind wiederum bemerkenswerte Ausnahmen von der allgemeinen Regel zu verzeichnen. Mandelsäure ($C_6H_5CH.OH.COOH$) und ihr Natriumsalz fluoreszieren nicht, Phenylamidoessigsäure ($C_6H_5CH—NH_2—COOH$) hat zwei breite Fluoreszenzbanden, von denen eine bei längern Wellen liegend und ins sichtbare Spektralbereich ragend, durch Alkalizusatz

[1]) Loc. cit., S. 5.

geschwächt, durch Säurezusatz verstärkt wird. Die andere Bande im Bereich der Benzolfluoreszenz wird durch Alkali ausgelöscht, durch Säure nicht beeinflusst. Die Absorptionserscheinungen mögen hier eine beträchtliche Rolle spielen, doch ist wohl gerade bei den letztern Beispielen die gleichzeitige Anwesenheit der Hydroxyl- und Carboxyl-, bzw. Carboxyl- und Aminogruppen an einem Kohlenstoffatom der Anlass zu starker gegenseitiger Beeinflussung.

D. Verbindungen mit stickstoffhaltigem Ring.

Im Anschluss an die Benzolderivate wurden auch einige heterozyklische Verbindungen und zwar der Pyridin- und Chinolinreihe untersucht.

Nach den Ansichten von Baker und Baly[1]) ist dem Pyridin eine andere Struktur zuzusprechen als dem Benzol, weil der Stickstoff wegen seiner Residualvalenzen andere optische Eigenschaften, als sie dem Benzol zukommen, bedingt.

Nach Baly ist das Pyridinchlorhydrat wiederum benzolartig konstituiert, weil hier die Residualvalenzen des Stickstoffes abgesättigt sind. Auch Kauffmann schliesst aus dem Verhalten komplizierterer Pyridinderivate[2]), dass „der Pyridinring erst, wenn die basischen Eigenschaften seines Stickstoffes abgesättigt sind, einem Benzolkern gleichwertig wird".

Es ist daher von grossem Interesse, dass weder bei Pyridin, noch seinem Chlorhydrat trotz sehr sorgfältiger Versuche eine ultraviolette Fluoreszenz zu erkennen war. Auch Stark konnte bei Pyridin keine Fluoreszenz nachweisen. Es erscheint zunächst merkwürdig, dass einzelne einfache Pyridinverbindungen nach Literaturangaben eine sichtbare Fluoreszenz zeigen. Dies gilt z. B. von der α-Aminonicotinsäure,



dem Analogen der Anthranilsäure, bei der wir ebenfalls, und zwar sowohl in alkalischer wie saurer Lösung intensive Fluoreszenz konstatieren konnten. Merkwürdigerweise zeigt nach unsern Versuchen aber auch α-Aminopyridin sichtbare Fluoreszenz; letztere Angaben möchten wir aber nur unter aller Reserve machen, wie im experimentellen Teile näher auszuführen sein wird.

Obgleich die Versuche in der Pyridinreihe noch längst nicht abgeschlossen sind, so kann man auf Grund der Fluoreszenzerscheinungen

[1]) Baker und Baly, Journ. Lond. Chem. Soc. **91**, 1122 (1907).

[2]) Fluoreszenz und chemische Konstitution, S. 27, loc. cit., S. 1.

doch nicht mit Sicherheit behaupten, dass gerade das Ringsystem im Pyridinchlorhydrat in einem wesentlich andern Zustande sich befindet, als im Pyridin. Erst Substitution einer Amido- und Carboxylgruppe deutet durch fundamentale Änderung der Fluoreszenzerscheinungen auf eine andere Struktur des Ringes hin.

Es sei darauf hingewiesen, dass die Fluoreszenz des Chinolins durch Salzbildung abnimmt, die des Isochinolins durch Salzbildung dagegen zunimmt. Durch Absorption des erregten Lichtes in der Lösung lässt sich diese Erscheinung nicht erklären, da beide Chlorhydrate stärker absorbieren als die Basen. Vielleicht hängt diese Erscheinung damit zusammen, dass nur der im Chinolin enthaltene Benzolring die Fluoreszenzemission bedingt, der annellierte Pyridinring jedoch, als bathoflor wirkend, eine Verschiebung der Bande hervorgerufen hat. Analog dem Anilin, wo der Stickstoff am Kern sitzt, bewirkt Salzbildung am Chinolin eine Schwächung der Fluoreszenzintensität; analog dem Benzylamin, wo der Stickstoff durch Kohlenstoff vom Kern getrennt ist, ist Salzbildung von auxoflorer Wirkung; es sind somit vergleichbar:

N und NH_2 sowie

N und $CH_2.NH_2$

Abweichungen von andern Beobachtungen.

Wenn auch die vorstehenden Resultate auf Messungen beruhen, die keineswegs in der wünschenswerten exakten Weise[1]), nach *g*.cm.sec. gemessen die absorbierte und emittierte Energie wiedergeben, so bedeuten sie doch gegenüber frühern rein qualitativen Angaben über sichtbare Fluoreszenz einen wesentlichen Fortschritt, indem der ultraviolette Spektralbereich bis $1/\lambda = 4300$ neben dem sichtbaren Spektrum mit beobachtet, und indem bathoflore und auxoflore Wirkung der Substituenten getrennt betrachtet und möglichst quantitative Angaben über deren Grösse gemacht wurden. Es sei daher gestattet, auf einzelne Abweichungen unserer Resultate von den Kauffmannschen[2]) hinzuweisen, die allerdings ausdrücklich nur die sichtbare Fluoreszenz in Betracht ziehen.

Nach unsern Messungen zeigt die Dimethylanthranilsäure violette

[1]) Vgl. auch Stark, Phys. Zeitschr. 8, 81 (1907).
[2]) Fluoreszenz und Konstitution, S. 37.

Fluoreszenz, die mit blossem Auge kaum wahrzunehmen ist (Kauffmann[1]) gibt an, dass Dimethylanthranilsäure stark violett fluoresziert), Anthranilsäure eine sehr starke; auch Dimethylanilin fluoresziert stärker als Anilin; wir müssen somit der Dimethylamidogruppe eine schwächere auxoflore Wirksamkeit zusprechen als der Amidogruppe.

Das Natriumsalz des Phenols fluoresziert schwächer als Phenol selbst, die auffallend starke Fluoreszenz des Natriumsalzes der Salicylsäure steht somit nicht in direkter Beziehung zu der Salzbildung am Hydroxyl, da das Natriumsalz der *o*-Methoxybenzoesäure dieselbe Zunahme der Fluoreszenzintensität gegenüber der freien Säure zeigt wie die Salicylsäure. Nach unsern Beobachtungen muss daher der *ONa*-Gruppe eine geringere auxoflore Wirksamkeit zuzusprechen sein als dem Hydroxyl.

Wir können auch nicht zugeben, dass der Rest der Akrylsäure ($-CH=CH-COOH$) besonders befähigt erscheint[2]), Fluoreszenz hervorzurufen, denn die Zimtsäure zeigt gerade keine Fluoreszenz. Dass die *o*-Aminozimtsäure eine starke violette Fluoreszenz aufweist, wird darauf zurückzuführen sein, dass die Aminogruppe die Fluoreszenzfähigkeit besonders günstig beeinflusst.

Zusammenfassung.

a. Absorptionserscheinungen.

Zusammenfassend lässt sich bemerken, dass betreffs der Absorptionserscheinungen eine ganze Reihe von Substituenten die spektrale Lage der selektiven Absorption sowie die Schichtdicken, bei denen die Banden unter konstanten Bedingungen gemessen wurden, nicht wesentlich verändern. Die Messungen Balys und seiner Mitarbeiter[3]), sowie eine Anzahl eigener Messungen beweisen, dass die typischen sieben Benzolbanden, die zwischen $1/\lambda = 3700 - 4200$ und zwischen $800 - 100$ mm dicker Schicht einer 0·01-norm. Lösung bei konstanten Bedingungen beobachtet wurden, durch Substitution von Alkylgruppen und auch der Halogene zwar in ihrem Typus geändert, verschwommener und abgeflachter werden, jedoch bei annähernd denselben Schwingungszahlen und Schichtdicken erscheinen. Die Mehrzahl der übrigen Substituenten, wie Hydroxyl, Methoxyl, Carboxyl, Amido-, Mono- und Dimethylamido-, Cyan- und Nitrogruppe übt einen wesentlich stärkern Einfluss auf die selektive Benzolabsorption aus. Die Banden erscheinen bei längern Wellen und geringern Schichtdicken, als ob die Frequenz der Schwin-

[1]) Loc. cit.

[2]) Kauffmann, Fluoreszenz und chemische Konstitution, S. 39.

[3]) Baly und Collie, loc. cit. S. 5, und Baly und Ewbank, loc. cit. S. 6.

gungen abgenommen, deren „Intensität" dagegen zugenommen habe. Die jeweilige Gestalt der Absorptionsbande, wie sie bei der angewandten Zeichenmethode zum Ausdruck kommt, hängt wohl von zu vielen Umständen, z. B. der Dämpfung der Schwingungen und der relativen und absoluten Grösse einer die selektive Absorption durch Überlagerung verschleiernden kontinuierlichen Absorption[1]) ab, um schon jetzt im Detail diskutiert werden zu können. Absättigung der an sich typisch ungesättigten Amino- und die Alkylaminogruppen mit Säure nähert, wie besonders Baly und Collie[2]) hervorgehoben haben, die Absorptionsbande der freien Base der des Benzols.

Bei Bisubstitutionsprodukten des Benzols lässt sich dieser verschiedene Einfluss der Gruppen ebenfalls nachweisen[3]).

b. Fluoreszenzerscheinungen.

Die mit der Bandenabsorption genetisch verknüpfte Fluoreszenzemission kann im allgemeinen als den selektiven Absorptionserscheinungen parallel verlaufende Erscheinung gekennzeichnet werden.

Die typisch gesättigten Gruppen, die Alkyle, bewirken eine wesentlich geringere Verschiebung der spektralen Lage der Fluoreszenz, allerdings verursachen eine grössere Anzahl von solchen Substituenten (cf. Hexamethylbenzol) eine ebensolche Verschiebung, wie sie eine ungesättigte Gruppe hervorruft.

Die Halogene schliessen sich den Alkylen in ihrer bathofloren Wirkung an. Jedoch lassen sich mit steigendem Atomgewicht hier schon grössere Verschiebungen nachweisen, bei denen eine Täuschung insofern nicht ausgeschlossen erscheint, als beim Brombenzol eine auch bei aliphatischen Bromverbindungen nachgewiesene kontinuierliche Eigenabsorption des Broms das bei kürzern Wellen erregte Fluoreszenzlicht nicht hervortreten lassen könnte.

Eine solche Schlussfolgerung ist um so naheliegender, als die flache Absorptionsbande des Brombenzols gegen die des Benzols nicht wesent-

---

[1]) Vergleiche dazu die interessanten Beobachtungen K. Schaefers Z. wiss. Photogr. 8, 212 (1910), dass bei Nitraten wohl die kontinuierliche Absorption, nicht aber die selektive durch Temperatur beeinflusst wird, und dass die Tiefe des Absorptionsbandes, auf die Baly so grosses Gewicht legt, hier durch eine dem salzbildenden Metall eigene Endabsorption verändert wird. Auf Dämpfung der Schwingungen durch Einfluss des Lösungsmittels deutet die von Hartley (Proc. Roy. Soc. 80 A, 162) gefundene Tatsache, dass Benzol in äthylalkoholischer Lösung sieben, in Dampfform dagegen gegen 80 Absorptionsbanden aufweist.

[2]) Baly und Collie, loc. cit. S. 5.

[3]) Baly und Ewbank, Journ. Chem. Soc. 87, 1355.

lich verschoben erscheint. Dem Jod in organischer Bindung muss dagegen ein typisch ungesättiger Charakter zugesprochen werden, denn erstens deuten darauf die deutlich ausgeprägten Absorptionsbanden der untersuchten Alkyljodide und zweitens die Additionsfähigkeit des Jods im Jodbenzol (Bildung der Jodo- und Jodosoverbindungen). Wenn so den Halogenen mit steigendem Atomgewicht ein zunehmend „ungesättigter" Charakter, entsprechend der grössern bathofloren Wirksamkeit, zugesprochen werden muss, ist bei den übrigen Atomgruppen jedenfalls eine bei weitem stärkere bathoflore Wirksamkeit zu verzeichnen. In steigendem Masse verschieben die Fluoreszenzbande die typisch ungesättigten Methoxyl, Hydroxyl und die Cyangruppe, Acetyliden und Vinyl, es folgen Carboxyl, die Amino-, Mono- und Dimethylaminogruppen. Methylierung der Aminogruppe ruft nicht immer eine weitere Verschiebung hervor, wie die Daten über Mono- und Dimethylanthranilsäureester zeigen. Was die auxo-, bzw. diminoflore Wirksamkeit dieser Gruppen anbelangt, so muss hier zwischen zwei Arten unterschieden werden, und zwar schwächen, bzw. verlöschen von den untersuchten Gruppen vor allem die Nitrogruppe, sodann das Carboxyl und auch Methylierung der Aminogruppe die wahrnehmbare Fluoreszenz. Die Halogene gehören ebenfalls hierher. Die übrigen Gruppen, also Methoxyl-, Hydroxyl-, Cyan-, Vinyl-, Acetyliden- und Aminogruppen sind stark auxoflor.

Bei den Bisubstitutionsprodukten zeigt sich ein analoger Einfluss auf die Fluoreszenz; die Wirkungen sind stärker als bei Substitution nur einer Gruppe und im allgemeinen additiv. Gleichzeitige Anwesenheit zweier ungesättigter Gruppen kann Anomalien hervorrufen.

Elektro-atomistische Betrachtungen.

Wir gehen jetzt zu einer kurzen Diskussion der Frage über, ob die Beobachtungen an der Hand atomistischer Vorstellungen einer Deutung fähig sind. Die Eigenschaft des Benzols, zu fluoreszieren, hängt jedenfalls mit dem eigenartigen Zustande zusammen, in dem das Ringsystem des Kohlenwasserstoffes sich befindet, und der sich durch unsere jetzt gebräuchlichen Strukturformeln nur schwer darstellen lässt[1]). Eine bis zu einem gewissen Grade plausible Deutung ist auf Grund atomistisch-elektrischer Vorstellungen im Sinne Starks möglich. Nach Stark[2]) kommen im Benzol nicht nur gesättigte Valenzelektronen vor, die wie in andern, z. B. aliphatischen Stoffen die Bin-

[1]) Über Versuche dazu siehe Kauffmann: Fluoreszenz und Konstitution, S. 88.
[2]) Loc. cit. S. 5.

dungen der Kohlenstoffatome untereinander und mit den Wasserstoffatomen vermitteln, sondern auch „gelockerte“ Valenzelektronen des Kohlenstoffs. Letztere sind „ungesättigt“, d. h. sie wenden ihre Kraftlinien nur dem eigenen Atom zu, werden gleichzeitig aber durch die Wirkungen benachbarter Elektronen von ihren ursprünglichen Stellen auf dem Atom fortgedrängt, d. h. „gelockert“. Nach Stark beruht nun die selektive Absorption (z. B. des Benzols) unterhalb $\lambda = 0{\cdot}5\,\mu$ auf der Betätigung von gelockerten Valenzelektronen. Das gesamte Absorptionsspektrum besteht aus Banden, die nach längern Wellen laufen, und aus konjugierten, nach kürzern Wellen laufenden Banden. Die Absorption von Licht in den nach längern Wellen laufenden Banden ist von Fluoreszenz in diesen Banden begleitet. Dem Benzol wird demnach folgendes Schema zugeschrieben:

H H C H C C C C C H H H

wo ⟶ die Bindung eines gesättigten Valenzelektrons, ——o die Lockerung eines Valenzelektrons darstellen soll.

Die Änderung des Benzolzustandes durch Substitution wird durch die Annahme erklärt, dass der Lockerungskoeffizient des gelockerten Elektrons des Kohlenstoffs eine Änderung erfährt; einer Vergrösserung der Lockerungskoeffizienten entspricht eine Verschiebung der Absorption nach längern Wellen. Die Lockerung kann teils so erfolgen, dass die in den Benzolkern eintretende Gruppe durch ihre Raumerfüllung, also „sterisch“ wirkt, teils dadurch, dass mit dem Substituenten noch andere gelockerte Valenzelektronen in das System eintreten und so die schon vorhandenen Elektronen beeinflussen. Letzteres ist durchwegs der Fall, wenn ungesättigte Gruppen, wie $-CO.CO-$, $-CH{=}CH_2$, $-NO$, $-NO_2$ usw., d. h. chromophore Gruppen, mit dem Benzolkern verbunden sind. Es ist vorläufig noch nicht möglich, in einzelnen Fällen zu entscheiden, wie die Lockerung der Elektronen durch Einführung von Substituenten zustande kommt, doch scheint die Annahme plausibel, dass die früher als indifferent und gesättigt bezeichneten Gruppen (CH_3, C_2H_5, Cl, Br) nur durch die Raumerfüllung, die ungesättigten (z. B. $-CH{=}CH_2$, $-C{\equiv}N$) durch den Eintritt eines Valenzelektrons

wirken. Letzteres scheint auch bei der Hydroxyl- und Aminogruppe der Fall zu sein. Dass hier nicht allein die Raumerfüllung die Lockerung bewirkt, scheint daraus hervorzugehen, dass Salzbildung den Lockerungskoeffizienten trotz Volumenvergrösserung verkleinert. Wie die Absorptions- und Fluoreszenzphänomene wahrscheinlich machen, dürfte es sich bei Reaktionen wie:

$$-N{<}^{H}_{H} + HX = -\underset{H}{N}{<}^{H}_{H}\big)X \quad \text{und}$$

$$-\underset{H}{C}-\underset{H}{C}-H + H_2 = -\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-H$$

um elektro-atomistisch vergleichbare Vorgänge handeln.

Bei derartigen Zusammenhängen scheint es nicht ausgeschlossen, dass die gegen chemische Einflüsse so besonders empfindlichen Fluoreszenzerscheinungen bei einer Ausarbeitung des Valenzproblems eine Rolle spielen können.

Zum Schluss sei noch auf die interessante Tatsache hingewiesen, dass die in Frage kommenden „ungesättigten" Gruppen von Brühl[1]) auch für besonders befähigt gehalten werden, Anomalien bei andern optischen Erscheinungen (Molekularrefraktion und Molekulardispersion) hervorzurufen.

Methodischer Teil.

A. Fluoreszenzmessungen.

Die angewandte Untersuchungsmethode war im wesentlichen die von Stark[2]) angegebene. Als Spektralapparat diente der grosse Steinheilsche Quarzspektrograph, der durch besondere Lichtstärke ausgezeichnet ist. Die Linsen haben eine Öffnung von 40 mm und eine Brennweite von 400 mm, also war die Helligkeit 1:10; die Dispersion war verhältnismässig sehr gross, die Länge der Spektren betrug 11 cm; sehr schwache Fluoreszenzen konnten daher trotz langer Belichtungszeit der geringen Schwärzung wegen nicht mehr erkannt werden. Doch ist zu bemerken, dass hier noch sichtbare Fluoreszenzen gemessen wurden, die mit blossem Auge kaum wahrgenommen werden konnten. Die spektrale Lage der Fluoreszenzbanden liess sich oft aber sehr genau feststellen.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 878.

[2]) Loc. cit. S. 2.

Die auf ultraviolette Fluoreszenz zu untersuchende Lösung befand sich in einem 10 cm langen Quarzreagensglas von 1 cm Durchmesser, das zur Abblendung von Reflexen von einem innerlich geschwärzten Metalltubus umgeben war. Der Tubus hatte einen 2 mm breiten Spalt, der dem Spalt des Kollimatorrohres gegenübergestellt wurde. Durch Aufstellung geeigneter Schirme wurde dafür gesorgt, dass kein direktes Licht in den Spalt gelangen konnte. Zur Fluoreszenzerregung wurde eine von der Firma Heraeus (Hanau) gelieferte Quecksilberdampflampe aus Quarz (Stativlampe), eingerichtet für eine Maximalbelastung von 110 Volt, benutzt. Bei den Versuchen betrug die Spannung etwa 80 Volt, die Stromstärke war 2·5 Amp. Die Lampe befand sich in einer Höhe von etwa 180 mm senkrecht über der Lösung, die durch eine auf dem Tubus liegende planparallele Quarzplatte vor etwaigem Einfluss des von der Lampe entwickelten Ozons geschützt wurde. Um untereinander vergleichbare Zahlen zu erhalten, wurde der Tubus in einem Stativ befestigt und Lampe und Stativ stets nach auf dem Versuchstisch angebrachten Marken aufgestellt. Die Einstellung wurde mit einer sichtbar fluoreszierenden Lösung (Eosin) mit blossem Auge vorgenommen und öfters auf photographischem Wege kontrolliert. Das Spektrum des Fluoreszenzlichtes wurde anfangs auf Kolorplatten der Firma Westendorp und Wehner, nachher auf die im violetten und ultravioletten viel empfindlichern Momentplatten derselben Firma photographiert. Die Lösung wurde bis zu einer Marke so weit in das Quarzglas eingefüllt, dass die Oberfläche mit darunter liegenden Schichten vor den Spalt kam, um Absorption des Fluoreszenzlichtes durch die Lösung möglichst zu vermeiden. Nach einer Belichtungszeit von 15 bis 30 Minuten erschienen auf der Platte zwischen den einzelnen Quecksilberlinien, die auch bei sorgfältigster Abblendung und bei sehr klaren Lösungen nicht zu vermeiden waren, die Fluoreszenzbanden. Auf Herstellung optisch leerer Lösungen wurde wegen ihrer grossen Schwierigkeit verzichtet. Das durch Staubteilchen reflektierte Quecksilberlicht war als solches durch die stets auf der Platte erscheinenden intensiven Quecksilberlinien zu erkennen, von diesen waren die breiten Fluoreszenzbanden mit Leichtigkeit zu unterscheiden. Zwar besitzt die Quecksilberlampe neben ihren sehr lichtstarken Linien, wie bekannt, ein viel schwächeres kontinuierliches Spektrum von grosser Ausdehnung, doch waren, wie Versuche am reinen Lösungsmittel bewiesen, die Reflexe nie so stark, dass hierdurch Störungen eintraten. Versuche mit andern, wenn auch lichtschwächern, so doch linienreichern Lichtquellen, wie z. B. dem Eisenbogen, ergaben keine befriedigenden Resultate, da gerade des Linienreichtums wegen die

Fluoreszenzbanden nicht sicher zu erkennen waren, und auch die Lichtstärke der Linien sehr viel geringer ist als bei der Quecksilberdampflampe. Zur genauen Feststellung der spektralen Lage der Fluoreszenzbanden wurde über und unter die Fluoreszenzaufnahmen das Spektrum des Eisenbogens photographiert. Die Ablesung geschah mit Hilfe einer Platte, auf der die Schwingungszahlen zahlreicher Linien eines Eisenbogenspektrums bezeichnet waren. Bei längerer Belichtungszeit als 30 Minuten war die Wirkung der verschiedenartigsten Reflexe schon so gross, dass eindeutige Resultate mit Sicherheit nicht mehr erzielt werden konnten. Zur Kontrolle der so gewonnenen Resultate wurden einige Substanzen mit bester Übereinstimmung mit Hilfe eines zweiten in Fig. 2 abgebildeten Apparates gemessen. Um an der zylindrischen Fläche des Quarzglases auftretende eventuelle Störungen zu beseitigen, wurde ein Gefäss von nachstehender Form benutzt (vgl. Fig. 3).

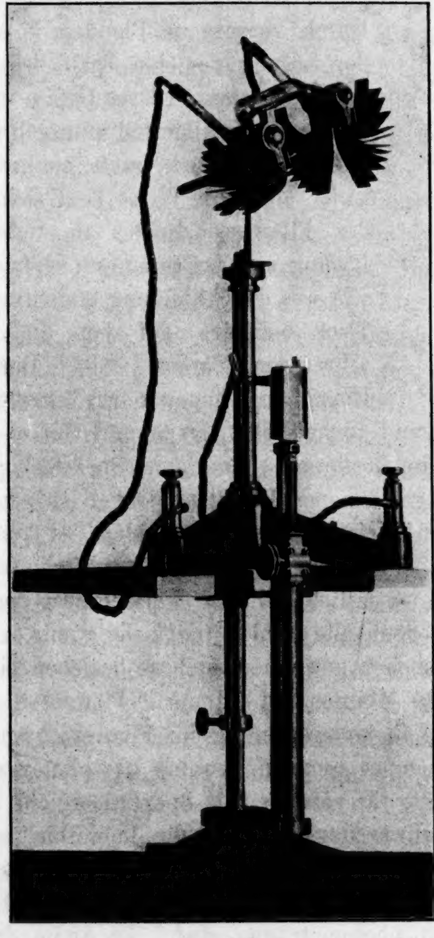
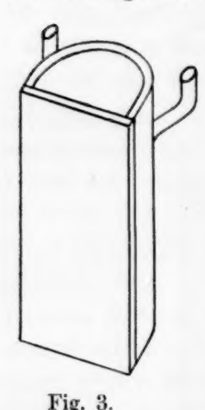


Fig. 2.

Ein kurzes, dickwandiges Reagensglas wird der Länge nach aufgeschliffen und auf die Schlifffläche eine planparallele Quarzplatte gekittet. Ebenso kann auch die obere Öffnung verschlossen werden. An

der Rückwand des Glases sind zwei aufgebogene Ansatzröhren angeschmolzen, damit auch Dämpfe durchgeleitet und so auf Fluoreszenz untersucht werden können. Um Reflexe an der Rückwand des Glases und etwaige Fluoreszenz desselben abzublenden, wurde ein gebogenes, platiniertes Platinblech in die Lösung gebracht. Durch vorgesetzte Blenden können beliebige Teile der Lösung vor den Spalt des Spektrographen gebracht werden. Dieses Gefäss wird in einem genau passenden Metallgestell untergebracht, welches mittels einer Mikrometerschraube senkrecht verstellt werden kann; auf diese Weise lässt sich auch die Abnahme des Fluoreszenzlichtes in tiefern Schichten der Lösung auf das genaueste verfolgen. Am Stativ ist, wie aus der Abbildung ersichtlich, ein verstellbarer Tisch befestigt, auf dem die Lampe auf eingeschraubten Marken steht. Derart lässt sich die Einstellung genauer rekonstruieren, da der neue Apparat allein und nicht mehr Lampe und Gefäss gesondert auf dem Versuchstisch in bestimmte Lage zum Spektroskop gebracht werden muss. Die so gewonnenen Resultate decken sich vollkommen mit den auf die frühere Weise gemessenen Zahlen, es konnte jedoch infolge der fehlenden Zerstreuung an der Zylinderfläche des Quarzglases die Belichtungszeit wesentlich verkürzt werden. In den weiter folgenden Tabellen sind jedoch alle Zahlen, mit sehr wenig Ausnahmen, mit den Reagensglasversuchen gewonnen, und sie beziehen sich auf eine Belichtungszeit von 30 Minuten auf „Moment“-Platten.


Fig. 3.

Um die Helligkeitsverteilung im Fluoreszenzspektrum zu messen, bedarf es neben einer genauen Kenntnis der photographischen Empfindlichkeit der Platte für verschiedene Spektralbereiche einer genauen photometrischen Schwärzungsmessung, die immerhin noch auf Schwierigkeiten stösst, da sich bisweilen die Intensität des Fluoreszenzlichtes schnell mit der Wellenlänge ändert und deshalb sehr schmale Streifen der Spektren zu photometrieren sind. An Stelle dessen wurde durch subjektiven Vergleich der maximalen Schwärzung der Platten die Reihenfolge der Fluoreszenzintensitäten geschätzt und dieselben zahlenmässig ausgedrückt. In Kolumne 4 der Tabellen finden sich diese geschätzten Intensitäten des Fluoreszenzlichtes in Zahlen von 1—25; mit 1 wurden die schwächsten, eben noch wahrnehmbaren Schwärzungen bezeichnet, $J = 10$ entspricht dem Benzol, $J = 20$ dem stark fluoreszierenden Anilin; noch stärker geschwärzte Platten lassen sich mit blossem Auge

nur schwer unterscheiden, es war aber doch in einzelnen Fällen möglich, weitere Unterschiede zu verfolgen, wie bei β-Naphtylamin $J = 25$.

Die Festlegung des Maximums der Fluoreszenz war in einzelnen Fällen von Interesse; zu dem Zwecke wurde eine Serie von Aufnahmen mit abnehmender Belichtungszeit ausgeführt; bei der kürzesten Belichtung, die überhaupt noch eine Schwärzung der Platte hervorrief, konnte der betreffende Punkt mit befriedigender Genauigkeit erkannt werden. Dabei ist natürlich auch die Voraussetzung gemacht, dass die spektrale Empfindlichkeit der Platte in der Ausdehnung der Fluoreszenzbanden sich nicht wesentlich verändert.

Die Konzentration der Lösungen war bei den Fluoreszenzmessungen 0·005-norm. Wie Versuche zeigten, schien dies die geeignetste Konzentration für Stoffe wie Benzol, Phenol und Anilin. Bei grössern Konzentrationen wurde das Fluoreszenzlicht durch Absorption innerhalb der Lösung stark geschwächt, bei verdünntern Lösungen war die Intensität des ausgestrahlten Fluoreszenzlichtes geringer, da die Anzahl der emittierenden Moleküle abnahm. Für andere Stoffe mag diese Konzentration nicht die beste, d. h. das Optimum an Fluoreszenzlicht gebende gewesen sein; es wurde aber, um vergleichbare Zahlen zu erhalten, stets mit äquimolekularen Lösungen gearbeitet.

Als Lösungsmittel diente Äthylalkohol, in wenigen speziell erwähnten Fällen wurde wegen der Unlöslichkeit der Substanz in Alkohol, Wasser, bzw. Gemische von Alkohol und Wasser angewandt. Es besteht kein Zweifel, dass das Lösungsmittel einen Einfluss auf die Natur des ausgestrahlten Fluoreszenzlichtes ausübt; auch chemische Beziehungen zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz spielen wohl eine grosse Rolle, daher ist es fraglich, ob alle Stoffe wirklich in übereinstimmendem Zustande untersucht wurden, und bei Schlussfolgerungen wird man sich die verschiedenen Einschränkungen stets zu vergegenwärtigen haben. Die angeführten Zahlen beziehen sich nur auf 0·005-norm. alkoholische Lösungen bei Zimmertemperatur und sind erhalten bei bestimmten, aber übereinstimmenden Versuchsbedingungen.

Kleine Abweichungen der Starkschen Messungen[1]) von den vorliegenden sind auf verschiedene Versuchsbedingungen zurückzuführen, im allgemeinen ist die Übereinstimmung als durchaus zufriedenstellend zu bezeichnen. Zur Untersuchung der Salzlösungen der aromatischen Säuren, Phenole und Amine wurde die alkoholische Lösung der freien Säuren usw. mit der berechneten Menge einer titrierten Natriumäthylatlösung, bzw. alkoholischer Salzsäure versetzt. In den Tabellen geben

[1]) Loc. cit.

die sub. 2 angeführten Zahlen das Molekularverhältnis von zugesetzten Natriumäthylat, bzw. Salzsäure zur gelösten Substanz. S. 39, Tabelle 5, Nr. 20 bedeutet Phenol + $5HCl$, dass die Lösung an Phenol 0·005-norm., an Salzsäure 5 . 0·005-norm. = 0·025-norm. sei.

B. Absorptionsmessungen.

Wie die Daten über die Fluoreszenzerscheinungen, so sind auch die Angaben über selektive Absorption nur qualitativ. Der Mangel einer handlichen photometrischen Messmethode im ultravioletten Teile des Spektrums macht sich sehr fühlbar.

Die von den Verfassern in bekannter Weise[1]) neu gemessenen Absorptionen der Stoffe im Ultraviolett sind in Fig. 5 bis 26 dargestellt. Einzelne schon bekannte Kurven sind des bessern Vergleiches wegen reproduziert worden, andere sind in den angeführten Originalarbeiten zu finden. In den Tabellen findet sich unter Kol. 5 eine Angabe der Schwingungszahlen, zwischen denen selektive Absorption beobachtet wurde. Es erschien auch wünschenswert, ein ungefähres Mass für die Intensität der selektiven Absorption anzuführen. Zu dem Zwecke finden sich in Kol. 6 die Schichtdicken einer 0·001-norm. Lösung, zwischen denen selektive Absorption in Gestalt von Banden sich zeigte. Fig. 4 verdeutlicht die Bedeutung der in Kol. 5 und 6 angegebenen Zahlen. A und B sind die Schwingungszahlen unter 5, a und b die Schichtdicken in Millimeter, die sich in Kol. 6 finden.

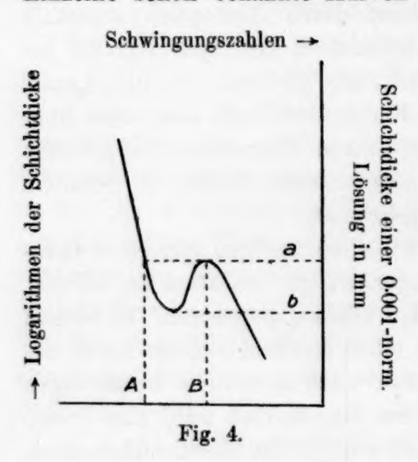


Fig. 4.

Um einwandfreie Resultate zu erzielen, wurde auf möglichst grosse Reinheit der Präparate besondere Rücksicht genommen. Die grösstenteils von Kahlbaum bezogenen Präparate wurden nochmals durch Umkristallisieren, bzw. Fraktionieren bis zum konstanten Schmelz-, bzw. Siedepunkt gereinigt. Verunreinigungen, die absorbierend das ausgestrahlte Fluoreszenzlicht schwächen oder selbst fluoreszieren, werden kaum die angeführten Resultate beeinflusst haben, da bei schwer zu reinigenden, auch auf pyrogenem Wege erhaltenen Substanzen stets

---

[1]) Vgl. Ley loc. cit. und Schaefer loc. cit.

zwei verschiedene Fraktionen untersucht wurden. Grosse Schwierigkeit bereitete die Zersetzlichkeit einiger Substanzen im Licht, speziell bei Belichtung mit ultravioletten Strahlen grosser Intensität. Jodhaltige Verbindungen und *p*-Chloranilin färbten sich sogar sichtlich während halbstündiger Belichtung mit der Quecksilberdampflampe, so dass hier die Resultate zweifelhaft sind. Bei vielen aromatischen Substanzen ist eine Lichtzersetzlichkeit schon früher beobachtet worden. In einzelnen Fällen wurden länger belichtete Lösungen in bezug auf ihre Fluoreszenz- und Absorptionserscheinungen verglichen. Auf Einzelheiten soll bei Besprechung des Materials näher eingegangen werden. Im allgemeinen wurde stets mit frisch bereiteten Lösungen gearbeitet, die bis zur Belichtung im Apparat im Dunkeln aufbewahrt wurden. Viele Präparate verdanken wir der Liebenswürdigkeit einiger Fachgenossen, eine Anzahl ist für vorliegenden Zweck mit besonderer Sorgfalt hergestellt worden, diesbezügliche Hinweise befinden sich im speziellen Teile.

Die Absorptionsmessungen sind an demselben Spektrographen wie die Fluoreszenzmessungen ausgeführt worden. Den sorgfältigen Messungen Balys und seiner Mitarbeiter verdanken wir eine grosse Menge Material.

Im nachfolgenden Teil sind die Versuchsergebnisse nach verschiedenen Gruppen geordnet wiedergegeben. Der Einteilung der Benzolderivate liegt der chemische Charakter ihrer Substituenten zugrunde.

In den Tabellen finden sich in Kol. 2 die mit laufender Nummer (Kol. 1) versehenen untersuchten Substanzen. Kol. 3 gibt die Schwingungszahlen zwischen denen Fluoreszenzlicht als Schwärzung auf der Platte bei 30 Minuten Belichtungszeit erkannt wurde. Betreffs der Genauigkeit sei bemerkt, dass das Ende der Fluoreszenzbande nach kürzern Wellen hin stets mit grösserer Schärfe zu erkennen war; nach längern Wellen hin war fast immer ein allmähliches Abnehmen der Intensität zu beobachten, so dass die angeführten Zahlen an dieser Stelle auf keine grosse Genauigkeit Anspruch erheben können, für relative Vergleiche dürften sie jedoch den Tatsachen Rechnung tragen.

Spezieller Teil.

1. Kohlenwasserstoffe.

In Tabelle 1 sind die Daten über die untersuchten Substanzen zusammengestellt. Benzol, Toluol und Naphtalin sind auch von Stark[1]) untersucht worden; es besteht eine völlig befriedigende Übereinstim-

[1]) Loc. cit.

mung zwischen unsern Messungen trotz der nicht genau übereinstimmenden Versuchsbedingungen; es konnte daher von einer Wiederholung der Starkschen Fluoreszenzmessungen der Xylole sowie einiger Tri- und Tetramethylbenzole abgesehen werden, zumal diese Substanzen keine prinzipiell neuen Erscheinungen bieten.

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6
				Selektive Absorption	
Nr.	Untersuchte Substanz	Fluoreszenz in $^1/\lambda$	Intensität d. Fluoresz.	in $^1/\lambda$	zwischen Schichtdicken (in mm) einer 0·001-norm. Lösung
1	Benzol	3225—3736	10	3680—4250	3000—80[1]
2	Toluol	3050—3720	17	3680—4250	500—60
3	Äthylbenzol	3000—3740	17	3680—4250	500—60
4	Propylbenzol	3080—3700	17	3680—4250	500—60
5	Styrol	2740—3420	14	3420—4150	80—1
6	Phenylacetylen	2450—3550	10	3540—4100	170—1
7	Naphtalin	2655—3190	16	3080—4200	12000—60[2]
8	Hexamethylbenzol	3100—3470	4	3520—4020	400—12

Hexamethylbenzol wurde dieser Reihe angeschlossen. Phenylacetylen wurde aus Phenylpropiolsäure durch Erhitzen gewonnen und sorgfältig gereinigt. Eine weitere fraktionierte Destillation rief keine Veränderung der Fluoreszenzerscheinungen hervor. Die allgemeine Wirkung der Alkylsubstitution auf die Fluoreszenzerscheinungen des Benzols ist im allgemeinen theoretischen Teil besprochen worden, die Einzelheiten sind aus der Tabelle ersichtlich.

Hervorgehoben sei noch, dass bei keinem der alkylsubstituierten Benzole die schmalen Einzelbanden der Fluoreszenzemission nachgewiesen werden konnten[3]). Bemerkenswert ist ferner, dass die dreifache Bindung der Acetylidengruppe eine schwächere bathoflore Wirkung hat als die Doppelbildung des Vinyls. Demnach ist Vinyl wahrscheinlich ungesättigter als Acetyliden, worauf auch refraktometrische Messungen hinweisen[4]). Parallel damit bewirkt, wie die Kurven (Fig. 5) erkennen

---

[1]) 4 Fluoreszenzbanden, 7 Absorptionsbanden.

[2]) 9 Fluoreszenzbanden, 4 Absorptionsbanden.

[3]) Nach bisher unveröffentlichten neuern Untersuchungen zeigt Methylnaphtalin Fluoreszenz in Form einer Reihe von Einzelbanden.

Da Naphtalin eine fast linienartige Fluoreszenzemission zeigt, ist wohl anzunehmen, dass im Naphtalinring die einzelnen Schwingungen weniger gedämpft sind als im Benzolring. Die Dämpfung der Schwingungen, die wahrscheinlich einem Verschwimmen der Linien in breiten Banden zugrunde liegt, wird auch durch Alkylierung und überhaupt Substitution bewirkt; bei Benzolderivaten ist die Alkylierung ausreichend, um die vier Einzelbanden in eine zu vereinigen.

[4]) Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 878.

lassen, eine Einführung der Acetylidengruppe in das Benzol eine geringere Verschiebung der Absorptionsgrenze als Vinyl. Die Absorptionsverhältnisse der untersuchten Substanzen sind grösstenteils von Baly[1]) und seinen Mitarbeitern gemessen worden. Speziell bei Benzol können wir eine völlige Übereinstimmung unserer Messungen mit denen Balys konstatieren, so dass von einer Publikation der Messungen abgesehen werden kann.

Die Absorption des Styrols wurde neu gemessen; sie zeigt einige Abweichungen von den Messungen Balys und ist daher in Fig. 5 wiedergegeben. Es sei darauf hingewiesen, dass bei dieser Substanz sowie beim Phenylacetylen es schwer zu entscheiden ist, ob die ge-

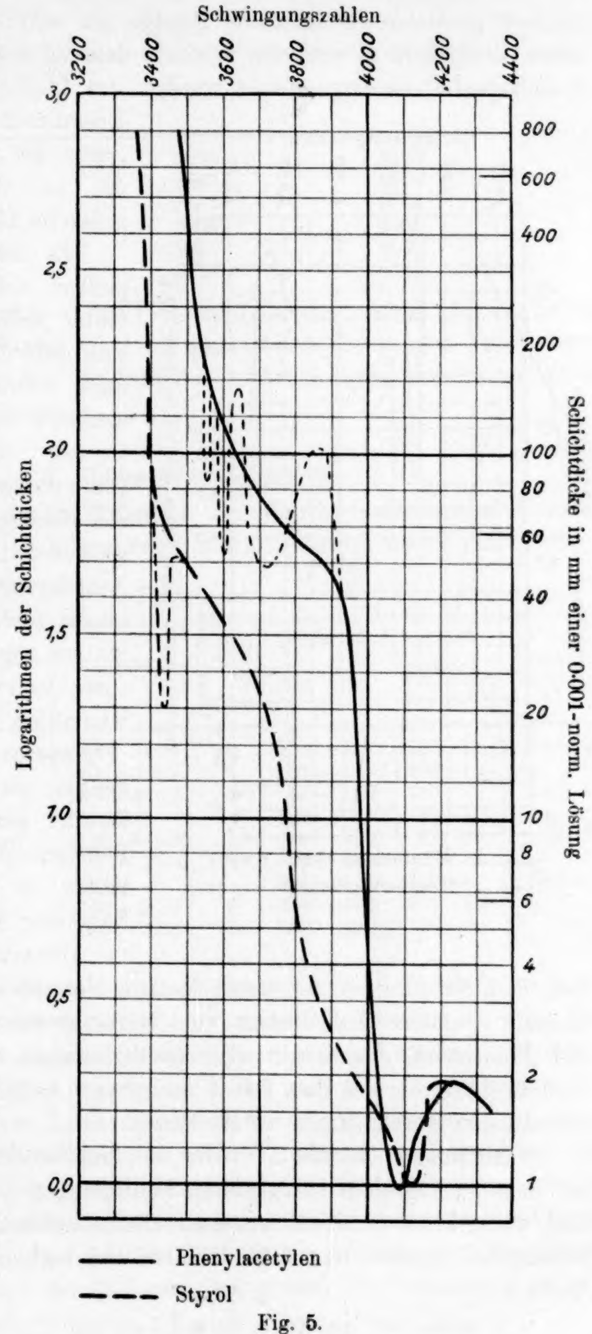


Fig. 5.

[1]) Loc. cit. S. 5, ferner Journ. Lond. Chem. Soc. 93 1902.

strichelt gezeichneten schmalen Banden als wirklich vorhanden anzusehen sind, denn es erscheint möglich, dass sie durch Inkontinuität des Eisenbogenlichtes vorgetäuscht werden; im fraglichen Gebiet sind die Eisenlinien besonders schwach gegen die benachbarten Linien, die im Gebiete anscheinend grösserer Durchlässigkeit liegen.

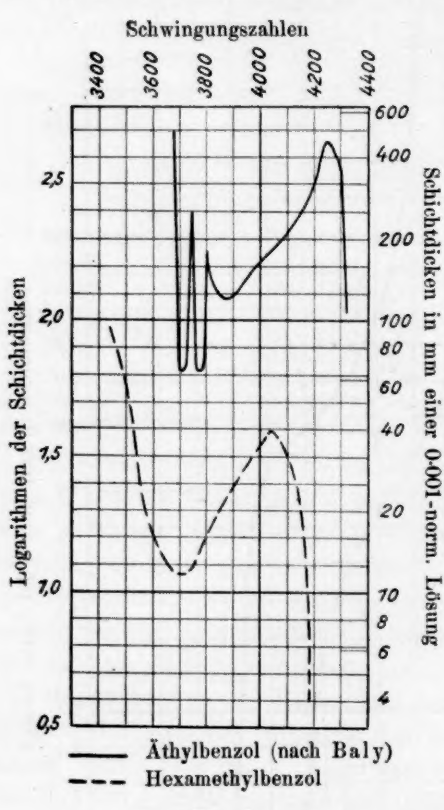


Fig. 6.

Es ist dieses ein prinzipieller, schon mehrfach[1]) betonter Fehler der Methode, der sich allerdings durch Anwendung anderer Linienspektren umgehen lässt, die im fraglichen Gebiete eine zweckmässigere Linienverteilung aufweisen als das Eisenspektrum. In diesem speziellen Falle wurde von der Ausführung dieser sehr mühsamen und zeitraubenden Korrektion abgesehen, da die Existenz der schmalen Banden nicht wesentlich erschien, um die Fluoreszenzerscheinungen zu deuten; sie müssen vorläufig in Zweifel gezogen werden. Die Fluoreszenzbanden liegen in allen Fällen in nächster spektraler Nähe der Absorptionsbanden.

Die auffällige Eigentümlichkeit, dass Substitution des ersten Methyls Verstärkung der Fluoreszenzemission, weitere Substitution von Methylgruppen eine Schwächung der Fluoreszenz hervorruft (Hexamethylbenzol), kann nicht darauf zurückgeführt werden, dass Toluol bei grössern Schichtdicken, bzw. Konzentrationen durchlässiger ist als Benzol.

Nachfolgende Tabelle 2, in der das Sichtbarwerden der Eisenlinien auf dem Photogramm bei gleichen Bedingungen nach spektraler Lage und wechselnder Schichtdicke einer alkoholischen Normallösung beider Substanzen gegeben ist, zeigt die deutliche bathochrome Wirkung des Methyls.

[1]) K. Schaefer, loc. cit., S. 20 und Ley und Ulrich, loc. cit, S. 8.

Tabelle 2.

Schichtdicke in mm einer 1-norm. Lösung	Benzol $^1/\lambda$	Toluol $^1/\lambda$
100	3648	3553
40	3667	3570
20	3685	3593
10	3695	3608
4	3701	3640
2	3721	3655

Die Absorptionskurve des Hexamethylbenzols (siehe Fig. 6), neben der die von Baly und Collie[1]) gemessene Kurve des Toluols gezeichnet ist, bringt den Einfluss der sechs Methyle auf die selektive Absorption zur Darstellung.

2. Halogenverbindungen.

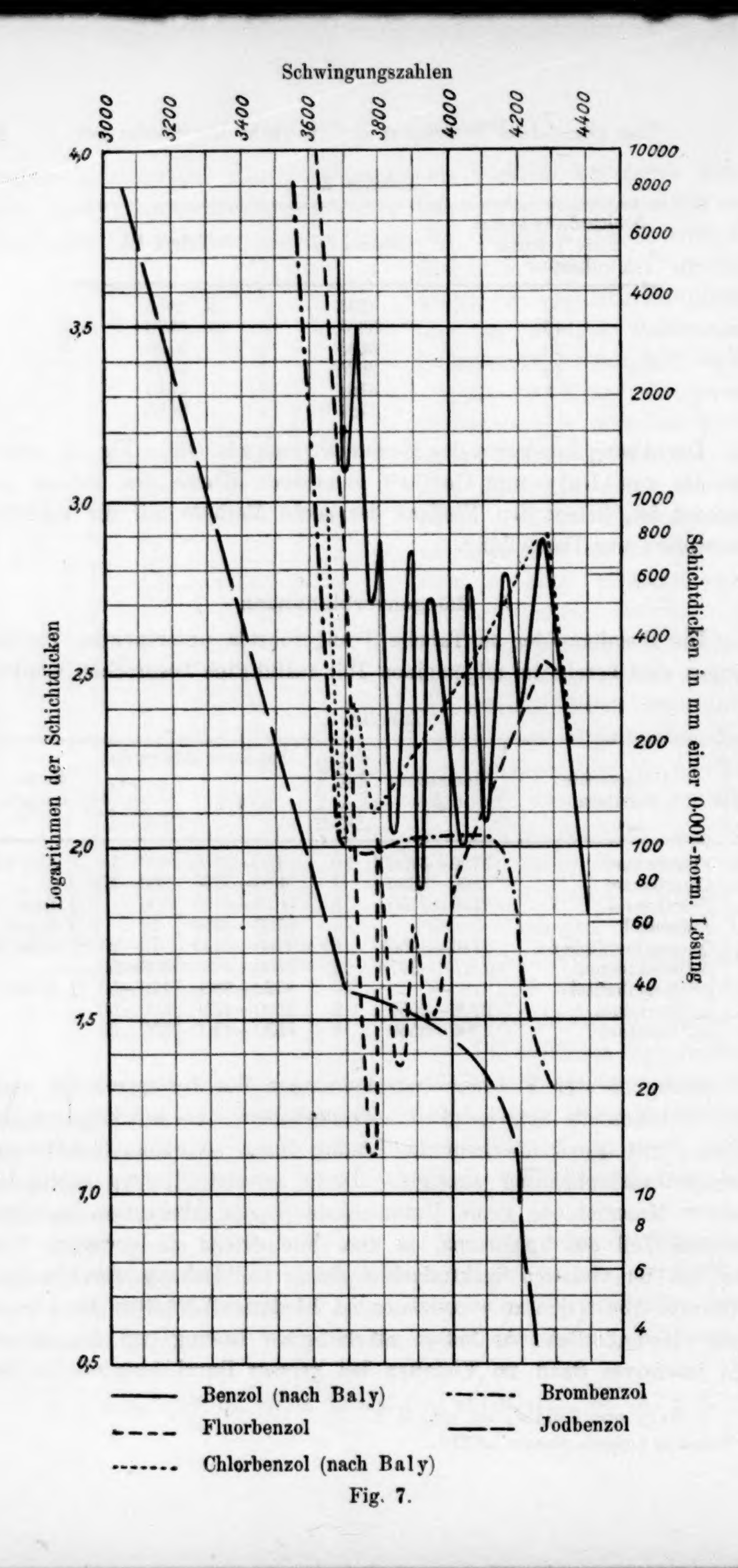
Die Resultate der in Tabelle 3 angeführten untersuchten Verbindungen sind bereits im allgemeinen Teil ausführlich besprochen worden.

Tabelle 3.

Laufd. Nr.	Untersuchte Substanz	Fluoreszenz in $1/\lambda$	Intensität der Fluoreszenz	Selektive Absorption in $1/\lambda$	Selektive Absorption zwischen Schichtdicken (in mm) einer 0·001 n.-Lös.	Bemerkungen
9.	Fluorbenzol	3100—3700	10	3700—4250	400—12	3 Abs. Bd.
10.	Chlorbenzol	2900—3650	7	3650—4250	900—100	2 „ „
11.	Brombenzol	2650—3450	5	3670—4150	100	1 flach. B.
12.	Jodbenzol	—	—	3700—4150	40	1 Knick
13.	Quecksilberdiphenyl	2740—3450?	5?	3700—4150	40—20	1 schm. B.
14.	*p*-Dichlorbenzol	ca. 2770—3470	4	3500—4080	400—50	
15.	*p*-Dibrombenzol	—	—	3520—3950	120—60	1 Knick
16.	*o*-Chlortoluol	2700—3550	6	3600—4250	500—60	
17.	*p*-Chortoluol	3000—3550	5	3550—4200	350—25	

Bezüglich der Fluoreszenzerscheinungen des Jodbenzols ist noch die experimentelle Schwierigkeit hervorzuheben, dass bei längerer Belichtung mit Quecksilberlicht die Lösung durch schwache Gelbfärbung geringe Jodabscheidung anzeigte. Diese zersetzte Lösung zeigte bei unserer Messmethode keine Unterschiede in der Absorption im ultravioletten Teil des Spektrums, in dem Fluoreszenz zu erwarten war. Obgleich im violetten Spektralgebiet durch Gelbfärbung eine deutlich verstärkte Absorption zu verzeichnen ist, ist dieses Verhalten der Lösung nicht verwunderlich, da Jod in alkoholischer Lösung (vgl. Fig. 9) ein sehr intensives Band im Violetten bei grosser Durchlässigkeit im Ge-

[1]) Baly und Collie, loc. cit., S. 5.



Schwingungszahlen
3000
3200
3400
3600
3800
4000
4200
4400
4,0
3,5
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
10000
8000
6000
4000
2000
1000
800
600
400
200
100
80
60
40
20
10
8
6
4
Logarithmen der Schichtdicken
Schichtdicken in mm einer 0·001-norm. Lösung
Benzol (nach Baly)
Brombenzol
Fluorbenzol
Jodbenzol
Chlorbenzol (nach Baly)

Fig. 7.

biete kürzerer Wellen besitzt. Fig. 7 gibt die Absorptionsverhältnisse der vier Halogenbenzole zugleich mit der Schwingungskurve des Benzols wieder. Die Kurven des Benzols und des Chlorbenzols sind der Arbeit von Baly und Collie[1]) entnommen und zum Vergleich mit angeführt worden.

Da bei Fluorbenzol Verunreinigung durch geringe Mengen Benzol zu befürchten war[2]), wurde dieser Stoff aus zwei verschiedenen Fabriken (König in Leipzig-Plagwitz und de Haën in Hannover) bezogen, jedes Präparat mit der grössten Sorgfalt mehrfach fraktioniert und eine aus grösserer Menge erhaltene scharf siedende Mittelfraktion der beiden Präparate und verschiedener Fraktionierungen gesondert auf Fluoreszenz und Absorption untersucht. Die Ergebnisse waren völlig übereinstimmend.

Die Absorption des Brombenzols (Fig. 7) ist auch von Baly gemessen worden, jedoch stimmen unsere Messungen nicht völlig mit denen Balys überein, letzterer gibt nur einen Knick der Absorptionskurve an, in der Art, wie es beim Jodbenzol gefunden wurde. Nach unsern Messungen zeigt sich eine sichere Andeutung einer Bande, was mit dem Vorhandensein der wenn auch schwachen Fluoreszenz nach der Starkschen Theorie in Einklang steht.

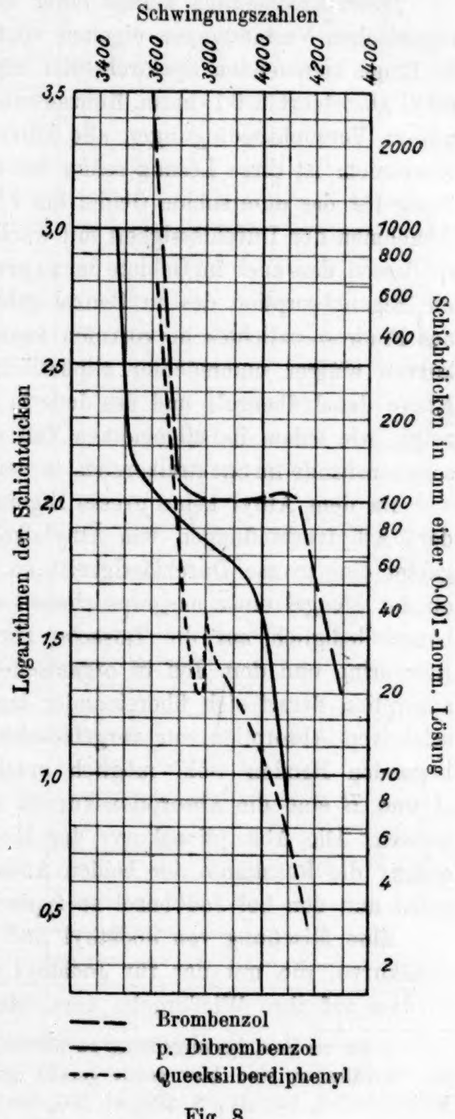


Fig. 8.

[1]) Loc. cit., S. 5.

[2]) Der Siedepunkt des Benzols (80°) liegt nahe dem des Fluorbenzols (85°).

Das nicht fluoreszierende *p*-Dibrombenzol hat eine viel geringere selektive Absorption als Brombenzol (Fig. 8).

Diese Erscheinung könnte einer Überlagerung einer dem Brom in organischen Verbindungen eigenen kontinuierlichen Absorption in dem in Frage kommenden Spektralgebiet zugesprochen werden, denn Bromäthyl absorbiert in 0·1-norm. Konzentration und 60 mm Schichtdicke bei unsern Versuchsbedingungen alle kürzern Eisenlinien als $1/\lambda = 4005$. Ausserdem ist diese Lösung schon bei 3 mm Schichtdicke völlig durchlässig für das untersuchte Gebiet bis $1/\lambda = 4300$. Dieses relativ starke Abnehmen der Durchlässigkeit mit wachsender Schichtdicke lässt darauf schliessen, dass auch im Gebiete der zu erwartenden Fluoreszenz $1/\lambda < 3500$ die Eigenabsorption des an Benzol gebundenen Broms eine Absorption des Fluoreszenzlichtes hervorrufen kann. Fig. 9 zeigt die Absorptionskurven einiger untersuchter aliphatischer Jodverbindungen neben der Kurve des Jodbenzols und des Jods in alkoholischer Lösung. Jodäthyl[1]) zeigt, wie schon im allgemeinen Teil erwähnt wurde, eine breite Absorptionsbande im Spektralbereich, in dem auch Benzol selektiv absorbiert.

Da dem Äthyl keine grosse Eigenabsorption zuzusprechen ist (andere Äthylverbindungen wie Äthylalkohol zeigen in diesem Spektralgebiet eine grosse Durchlässigkeit), so schien die Frage von Interesse, ob der Mangel einer ausgesprochenen selektiven Absorption beim Jodbenzol lediglich auf die Tatsache zurückzuführen ist, dass die dem Benzolring und dem Jod in organischen Verbindungen eigene Bandenabsorption derart sich übereinander lagert, dass ein Verschwinden der selektiven Absorption nur vorgetäuscht wird, was bei nahe aneinander liegenden Banden wohl möglich erscheint, wie Fig. 10 verdeutlicht. *A* und *B* sind die Absorptionskurven zweier Stoffe, jeder für sich gemessen. Die Absorptionskurve der Mischung von *A* und *B* stellt rein additiv die Resultante der beiden Absorptionskurven *A* und *B* dar und weist nun den bei Jodbenzol so typischen „Knick" auf.

Eine Mischung von Jodäthyl und Benzol zeigte nun eine Absorptionskurve, die mit der für Jodäthyl angegebenen völlig identisch ist, so dass auf ihre Wiedergabe verzichtet werden kann. Tabelle 4 ver-

---

[1]) Es verdient hervorgehoben zu werden, dass Jodion nicht selektiv absorbiert; die Verhältnisse sind hier somit gerade umgekehrt wie bei den Nitraten (vgl. K. Schaefer, loc. cit., S. 20), wo NO_3-Ion selektiv, NO_3CH_3 jedoch kontinuierlich absorbiert. Während des Druckes der Arbeit erschien eine Abhandlung über die Absorption organischer Jodverbindungen von C. R. Crymble, A. W. Stewart u. R. Wright [Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1183 (1910)]. Wir behalten uns vor, nach Beendigung weiterer bereits begonnener Versuche über das gleiche Thema auf die Arbeit zurückzukommen.

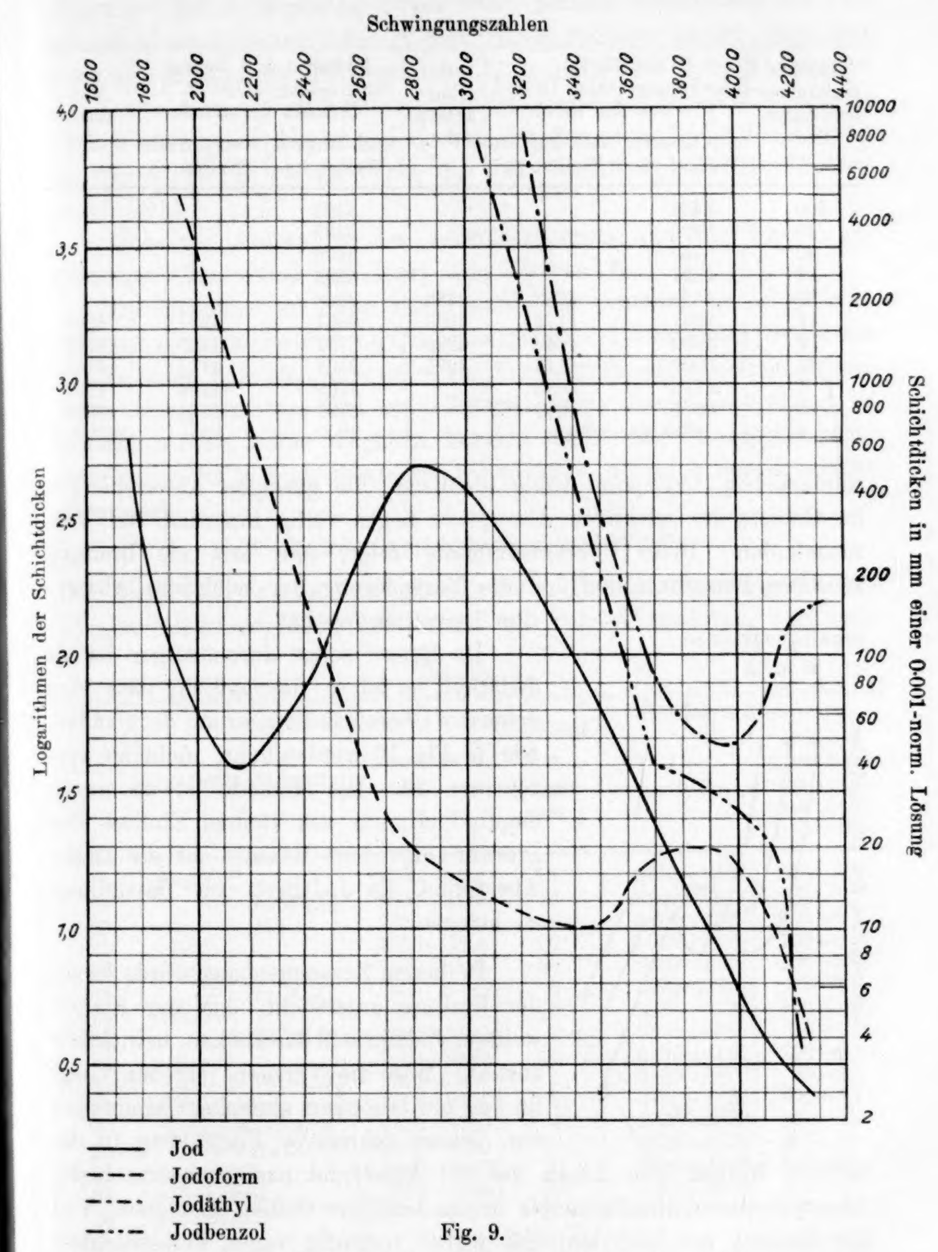


Fig. 9.

deutlicht die Übereinstimmung der Absorptionsgrenzen, bei denen die Eisenlinien nicht mehr auf dem Photogramm sichtbar waren.

Danach sind die beiden Kurven hinsichtlich der anfänglichen kon-

Tabelle 4.

Schichtdicke einer 0·01-norm. Lösung in mm	Jodäthyl Schwingungszahlen in $1/\lambda$ Grenzen der Bande		End-absorption	Jodäthyl und Benzol Schwingungszahlen in $1/\lambda$ Grenzen der Bande		End-absorption
	nach längern Wellen zu	nach kürzern Wellen zu		nach längern Wellen zu	nach kürzern Wellen zu	
100	3404			3404		
40	3495			3485		
20	3579			3579		
17	3631			3593		
15	3648	4260	4286	3648		
12	3667	4172	4286	3667	4237	4268
10	3685	4146	4286	3701	4195	4268
8	3701	4146	4295	3701	4172	4268
6	3799	4085		3799	4146	4268
5	3871	4000		3799	4146	4295
4	alles durchlässig			3900	3957	nicht mehr messbar

tinuierlichen Absorption völlig identisch, die geringen Abweichungen im Gebiete der selektiven Absorption liegen völlig innerhalb der Versuchsfehler. Diese Übereinstimmung zeigt, dass erst die Bindung zwischen Benzolrest und Jod die Veränderung der selektiven Absorption hervorgerufen hat.

Fig. 10.

Da Benzol selbst durchlässiger ist als Jodäthyl, so ist es verständlich, dass eine erwartete Übereinanderlagerung der Banden, wie in Fig. 10 verdeutlicht, nicht zu verzeichnen ist. Die Methode ist zu wenig empfindlich, um den kleinen Einfluss des „verunreinigenden" Benzols auf die starke Absorption des Jodäthyls zur Darstellung zu bringen.

In diesem Zusammenhang wurde ferner der Einfluss untersucht, den der Eintritt weiterer Jodatome in das Methan, bzw. Äthan ausübt. Wie die Versuche ergeben, liegt im Jod ein besonders einfacher Chromophor vor, dessen sukzessive Einführung in das farblose Methan oder Äthan das bei Äthyljodid nachgewiesene breite Absorptionsband allmählich bis in das sichtbare Gebiet verschiebt. Von der Messung des Methylenjodids wurde vorläufig wegen Zersetzlichkeit des Präparates Abstand genommen. Bei Jodoform finden wir eine Verschiebung der kontinuierlichen Absorption von ca. 1200 rezipr. A.E. gegen die des Äthyljodids. Tetrajodkohlenstoff, der nach der Methode von

Walker[1]) für vorliegenden Zweck frisch bereitet wurde, zersetzte sich schnell in alkoholischer Lösung, doch traten sichtbare Verfärbungen erst nach dem Messen der frischbereiteten Lösungen ein. Auf die Wiedergabe der Kurve muss jedoch verzichtet werden. Tetrajodkohlenstoff absorbiert danach stärker als das freie Jod, was mit der roten Farbe der Lösung im Gegensatz zur gelben Farbe des Jods in Alkohol in Übereinstimmung steht.

Über die Absorption des *p*-Dichlorbenzols und der beiden gemessenen Chlortoluole vgl. Baly und Ewbank[2]).

Im Anschluss an diese Stoffe wurde als verhältnismässig einfache monosubstituierte Verbindung Quecksilberdiphenyl untersucht; wir können der Tatsache, dass sich eine schwache Fluoreszenz zeigte, keinen grossen Wert beimessen, da über eine Zersetzlichkeit dieser Verbindung im Quecksilberlicht keine Angaben bekannt sind. Die Absorptionskurve zeigt eine sehr schmale Bande bei $1/\lambda = 3770$, wo auch Benzol selektiv absorbiert.

3. Hydroxylverbindungen und Nitrile.

Den in der Tabelle 5 enthaltenen Daten über die Fluoreszenzerscheinungen sei hinzugefügt, dass Phenol als Vergleichssubstanz verwendet

Tabelle 5.

Lfde. Nr.	Untersuchte Substanz	Fluoreszenz in $1/\lambda$	Intensität der Fluoreszenz	Selektive Absorption in $1/\lambda$	Selektive Absorption zwischen Schichtdicken (in mm) einer 0·001 *n*-Lösung
18	Phenol	2750—3500	18	3470—4200	200—8
19	„ + 1 $NaOC_2H_5$	2500—3175	10	3260—3820	30—8
20	„ + 5 HCl	2750—3500	18	3470—4200	200—8
21	Anisol	2900—3559	20	3540—4200	200—8
22	*o*-Kresol	2600—3485	20	3480—4170	200—8[3])
23	„ + 5 $NaOC_2H_5$	2600—3125	5	3270—3820	20—7
24	*m*-Kresol	2600—3500	20	3480—4180	250—10[3])
25	„ + 5 $NaOC_2H_5$	2600—3180	7	3280—3820	25—4
26	*p*-Kresol	2600—3420	20	3420—4140	250—8
27	„ + 5 $NaOC_2H_5$	2600—3050	5	ca. 3150—3670	20—7
28	*o*-Chlorphenol	3053—3395	6	3400—4160	200—10
29	Phenoxylessigsäure	2450—3450	7	3550—4180	200—15
30	„ + 5 $NaOC_2H_5$	2500—3550	15	3520—4170	250—15
31	Benzonitril	ca. 2800—3590	20	3580—4080	150—20
32	*o*-Tolunitril	ca. 2660—3480	22	3460—4060	100—20
33	*p*-Tolunitril	ca. 2850—3570	20	3540—3820	150—25

[1]) Journ. Lond. Chem. Soc. 85, 1090.

[2]) Loc. cit., S. 20.

[3]) Die Angaben über Absorption beziehen sich auf den Äthyläther.

wurde zur Bestimmung der Zeitdauer, mit der andere Plattensorten belichtet werden mussten, um die gleiche Schwärzung zu erzielen, wie sie auf den sonst gebrauchten „Momentplatten" von Westendorp und Wehner bei der normalen Belichtungszeit von 30 Minuten erhalten wurde.

Fluoreszenzmessungen beim Phenol dienten auch als Kontrolle der Einstellung der ganzen Apparatur. Zu diesen Messungen wurde das Phenol ausgewählt, weil diese Verbindung leicht rein im Handel zu erhalten ist, sich aber auch gegen Verunreinigungen nicht sehr empfindlich erweist; selbst deutlich rot gefärbte Präparate zeigten mit dem reinsten Kahlbaumschen Phenol identische Fluoreszenzerscheinungen. Zudem änderte sich die Ausdehnung der Fluoreszenzbande nach längern Wellen ziemlich beträchtlich bei veränderten Bedingungen, wie Tabelle 6 zeigt, in der spektralen Lage und Intensität der Fluoreszenzbanden bei verschiedenen Belichtungszeiten aber sonst gewöhnlichen Versuchsbedingungen in 0·005 n-Konzentration wiedergegeben sind. Daneben finden sich die entsprechenden Angaben für Phenol in Gegenwart von einem Äquivalent Natriumäthylat.

Tabelle 6.

Belichtungszeit in Minuten	Phenol		Phenolnatrium	
	Fluoreszenzbande in $1/\lambda$	Geschätzte Intensität 1—25	Fluoreszenzbande in $1/\lambda$	Geschätzte Intensität 1—25
30	2750—3500	18	2500—3175	10
15	2825—3500	14	2670—3175	9
10	2877—3485	12	2750—3140	7
5	2934—3470	10	2845—3113	3
3	3037—3455	7	2860—3100	1
2	3100—3455	3	Keine Schwärzung.	
1	3225—3433	1		

Kürzere Belichtungszeit rief keine Schwärzung der Platte hervor. Die spektrale Lage der maximalen Fluoreszenzintensität lässt sich auf diese Weise auch angenähert feststellen, sie liegt etwa bei $1/\lambda = 3330$, der Mitte der bei möglichst kurzer Belichtungszeit gemessenen Bande; denn wohl bei den stärker belichteten Platten, nicht aber den letzten Aufnahmen, lässt sich erkennen, dass das Maximum nicht in der Mitte derselben, sondern nach kürzern Wellen verschoben erscheint, wie auch Stark und Steubing[1]) angeben.

Eine Tabelle, die die spektrale Lage und Intensität verschieden konzentrierter Phenollösungen bei 15 Minuten Belichtungszeit wiedergibt, sei noch hinzugefügt.

[1]) Loc. cit. S. 2.

Tabelle 7.

Molekul. Verdünnung	Fluoreszenzbande in $1/\lambda$	Geschätzte Intensität 1—25
1	3025—3370	8
5	2975—3390	8
25	2880—3420	10
125	2780—3480	12
625	2840—3540	14
3125	2880—3560	14
15625	2970—3550	12
78125	3140—3470	2
390625	keine Schwärzung.	

Mit zunehmender Verdünnung ist zunächst ein Anwachsen der Intensität zu verzeichnen, die auf grössere Durchlässigkeit für das erregende und erregte Licht in der Lösung zurückzuführen ist. Bei weiterer Verdünnung nimmt die Intensität schnell ab, da die Anzahl der emittierenden Moleküle hier allein ausschlaggebend ist. Während anfangs mit zunehmender Durchlässigkeit der Lösung das Ende der Fluoreszenzbande nach den kürzern Wellen weiter in dieser Richtung verschoben wird, geht neben der Intensitätsabnahme bei grösserer Verdünnung eine Verschmälerung der Bande von beiden Seiten her.

Die grösste Ausdehnung nach längern Wellen zeigt sich bei geringerer Verdünnung (125) als die grösste Ausdehnung nach kürzern Wellen (3125). Wie andere Messungen gezeigt haben, gibt die Verdünnung = 200 sehr gute Werte, die der maximalen Intensität sowie der grössten Ausdehnung nach beiden Seiten nahezu entsprechen.

Die Phenoxylessigsäure ($C_6H_5O.CH_2COOH$) kann als Derivat des Anisols ($C_6H_5O.CH_3$) aufgefasst werden; ein Wasserstoff des Methyls ist durch Carboxyl ersetzt worden. Wie Substitution in der Seitenkette nicht auf die spektrale Lage der Fluoreszenz, sondern nur auf die Fluoreszenzintensität von Einfluss ist, ist auch hier bei dem in der Seitenkette substituierten Anisol die Intensität der Fluoreszenz, nicht aber deren spektrale Lage wesentfich durch das Carboxyl beeinflusst worden.

Wie bei der Phenylessigsäure Salzbildung die durch das Carboxyl hervorgerufene Schwächung zum Teil wieder aufhebt, so fluoresziert das Natriumsalz der Phenoxylessigsäure stärker als die freie Säure, jedoch nicht so stark wie das Anisol. Die Absorptionskurve der freien Phenoxylessigsäure ist vollkommen identisch mit der des von Baly und Collie[1]) gemessenen Äthylesters, so dass auf die Wiedergabe der

[1]) Loc. cit. S. 5.

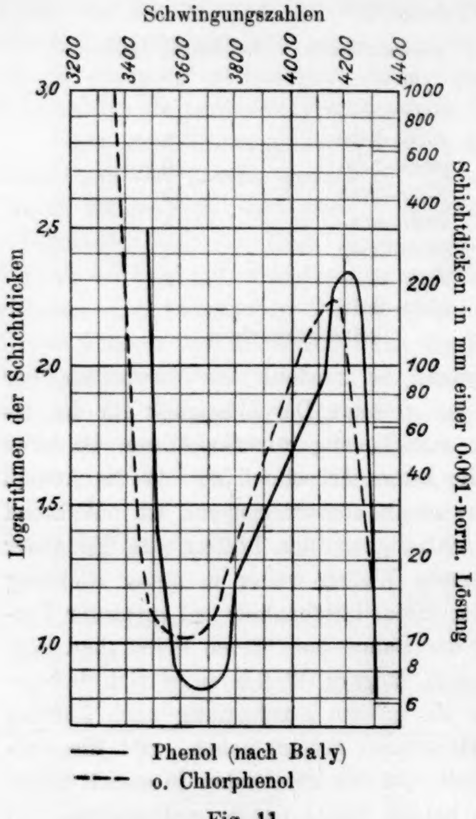


Fig. 11.

Kurve verzichtet werden kann. Das Natriumsalz hat nach unsern Messungen eine ebensolche Kurve wie die Säure, jedoch um durchschnittlich 30—40 rezipr. A. E. nach längern Wellen verschoben.

Die Absorptionskurve des *o*-Chlorphenols ist in Fig. 11 neben der von Baly und Ewbank[1]) gemessenen zum Vergleiche angeführten Phenolkurve gegeben. Das Chlor hat die Bande, ohne deren Charakter sonst zu ändern, um ca. 80 rezipr. A. E. verschoben.

Die Absorption der übrigen Hydroxylverbindungen sind von Baly und Ewbank[1]) gemessen worden. Die Fluoreszenzerscheinungen der untersuchten Nitrile sind im allgemeinen Teile ausreichend besprochen worden; die Absorptionen sind von Baly und Collie[2]) und Baly und Ewbank[1]) bereits festgestellt.

4. Carboxylverbindungen.

Benzoesäure, Phtalsäure und die letzterer nahe verwandten Verbindungen sub. Nr. 34—43 zeigen sämtlich eine sehr schwache Fluoreszenz, deren spektrale Lage aus diesem Grunde oft als zu ungenau nicht angegeben wurde.

Die Absorptionskurven sind von Hartley und Hedley[3]) gemessen worden. Phtalid zeigt nach unsern Messungen eine in Fig. 12 wiedergegebene Kurve, deren Verlauf dem der Phtalsäure sehr ähnlich ist.

Die Oxy- und Methoxybenzoesäuren sind ausführlicher untersucht worden, um hier womöglich den beim Hydroxyl und Carboxyl ent-

[1]) Loc. cit. S. 6.
[2]) Loc. cit. S. 5.
[3]) Loc. cit.

Tabelle 8.

Carboxyl- und Carbonylverbindungen.

Lfde. Nr.	Untersuchte Substanz	Fluoreszenz in $1/\lambda$	Intensität der Fluoreszenz	Selektive Absorption in $1/\lambda$	Selektive Absorption zwischen Schichtdicken (in mm) einer 0·001 *n*-Lösung
34	Benzoesäure	2550—3200	3	3540—3850	40—12[1]
35	„ + 1 $NaOC_2H_5$	2550—3050	1	3540—3650	100—20[1] u.[2]
36	Benzoesäureäthylester	?	?	—	—
37	Phtalsäure	2800—3225	1	3440—3850	40—20[1]
38	„ + 1 $NaOC_2H_5$	?	1	—	—
39	„ + 2 $NaOC_2H_5$	?	1	—	—
40	„ + 5 $NaOC_2H_5$	2800—3225	1	—	—
41	Phtalsäureanhydrid	?	1	—	—
42	Phtalimid	?	1	3220—3850	30—8[3]
43	Phtalid	2650—3300	1	3500—4020	50—15
44	*o*-Oxybenzoesäure	2080—2660	10	3037—3835	100—8
45	„ + 1 $NaOC_2H_5$	2060—2850	20	3060—3850	80—6
46	„ + 2 $NaOC_2H_5$	2060—2850	20	3060—3850	80—6
47	„ + 5 $NaOC_2H_5$	2060—2850	20	3050—3845	80—6
48	„ + 5 HCl	1900—2600	10	—	—
49	„ Methylester	2080—2680	13	2970—3820	120—6
50	„ Phenylester	2080—2550	10	3000—3660	25—4
51	*m*-Oxybenzoesäure	2250—3050	8	3113—3720	80—12
52	„ + 1 $NaOC_2H_5$	2050—3175	10	3260—3840	40—8
53	„ + 2 $NaOC_2H_5$	2000—2750	15	3235—3820	35—8
54	„ + 5 $NaOC_2H_5$	2000—2750	15	2950—3670	40—10
55	*p*-Oxybenzoesäure	2450—3100	2	3660—4270	4—1·5
56	„ + 1 $NaOC_2H_5$	2450—3150	7	3860—4270	2·5—1·5
57	„ + 2 $NaOC_2H_5$	2450—3150	13	3860—4270	2·5—1·5
58	„ + 5 $NaOC_2H_5$	2450—3150	13	3930—4270	2·5—1·7
59	*o*-Methoxybenzoesäure	2450—3100	10	3170—3850	50—6
60	„ + 1 $NaOC_2H_5$	2000—3150	22	3390—3850	30—10
61	„ + 5 $NaOC_2H_5$	2000—2800	22	3400—3850	30—10
62	*p*-Methoxybenzoesäure	?	1	3700—4270	3—1·5
63	„ + 1 $NaOC_2H_5$	2600—3175	5	3970—4140	2—1·2
64	„ + 5 $NaOC_2H_5$	2600—3175	5	3970—4140	2—1·2
65	Benzoylaceton	—	—	—	—
66	Benzamid	—	—	—	—

gegengesetzten Einfluss der Salzbildung zu studieren. Die Fluoreszenz- wie Absorptionsverhältnisse haben sich jedoch als zu kompliziert erwiesen, wie schon im allgemeinen Teil angeführt wurde, um klare Gesetzmässigkeiten zu ergeben. Diese Unregelmässigkeiten müssen auf einen gegenseitigen Einfluss von Hydroxyl und Carboxyl oder vielleicht darauf zurückgeführt werden, dass die Stellung der Substituenten einen vorläufig noch nicht exakt zu formulierenden Einfluss ausübt.

[1]) Hartley und Hedley, Journ. Lond. Chem. Soc. **91, 322.**

[2]) Die Absorptionsdaten beziehen sich auf das Kaliumsalz in Wasser.

[3]) Die Absorption ist sehr veränderlich mit der Temperatur.

Es sei zunächst darauf hingewiesen, dass bei der *o*-Oxybenzoesäure ein 1 Äquivalent übersteigender Gehalt an Natriumäthylat keine weitere Verstärkung und Verschiebung der Fluoreszenz- und Absorptionsbande hervorruft wie bei den andern Verbindungen; die Erklärung hierfür liegt vielleicht darin, dass, wie die Leitfähigkeitsmessungen von Ley und Erler[2]) gezeigt haben, das Hydroxylwasserstoffatom ausserordentlich geringe saure Eigenschaften besitzt, dass also bei dem angewandten Überschuss von 4 Äquivalenten Natriumäthylat nicht eine auf die Fluoreszenz- und Absorptionserscheinungen merklich wirksame Menge des Dinatriumsalzes in der Lösung sich befindet.

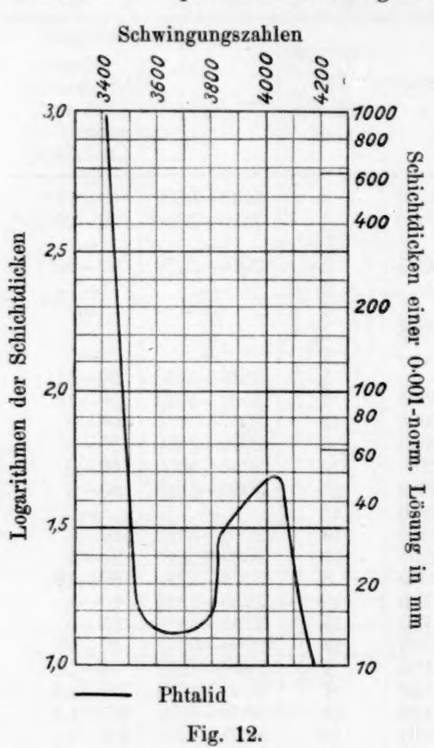
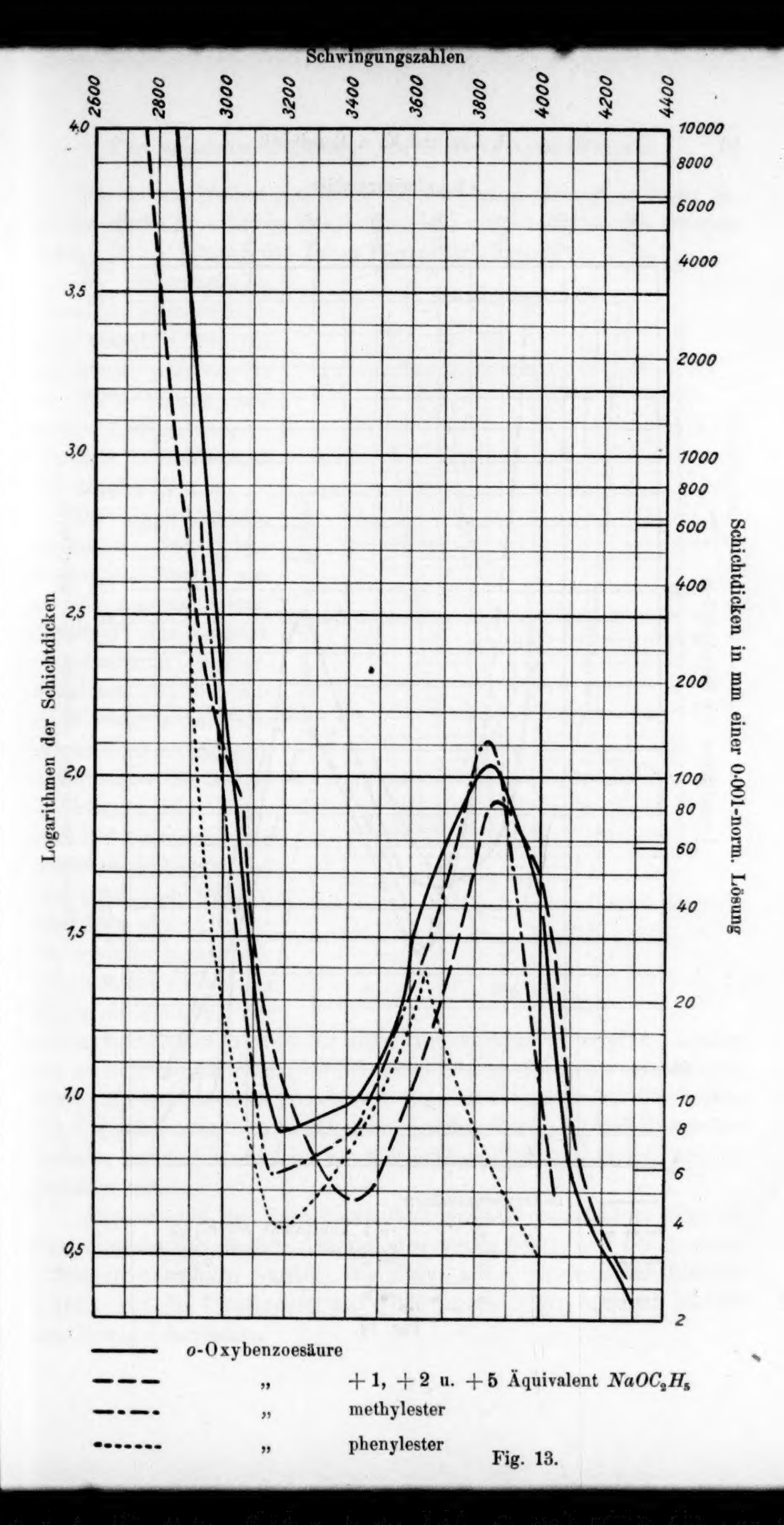


Fig. 12.

Betreffs der in Fig. 13 wiedergegebenen Absorptionskurven der Salicylsäure, ihrer Natriumsalze, sowie Methyl- und Phenylester sei bemerkt, dass die Kurve des Methylesters der der Säure parallel verläuft, um ca. 25 reziproke A. E. nach längern Wellen verschoben; der Phenylester (Salol) hat ein Band bei denselben Schwingungszahlen wie der Methylester, die Grenze der Absorption nach Rot ist aber gegen die Säure um ca. 70 reziproke A. E. verschoben, während bei kürzern Wellen, im Gebiete der selektiven Benzolabsorption $\frac{1}{\lambda} > 3650$, eine geringere Durchlässigkeit entsprechend der Anwesenheit des zweiten Benzolkernes vorhanden ist. Wie die Abbildung zeigt, liegt die Absorptionsbande des Natriumsalzes bei kürzern Wellen als die der freien Säure, bei grössern Schichtdicken ist die Lösung der Säure jedoch durchlässiger als die des Salzes, d. h. erstere hat einen steilern Verlauf als letztere; bei 100 mm Schichtdicke einer 0·001-norm. Lösung schneiden sich beide Kurven, bei $\frac{1}{\lambda} = 3025$ absorbieren also beide Lösungen gleich stark.

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. **13**, 797.



Schwingungszahlen
2600
2800
3000
3200
3400
3600
3800
4000
4200
4400
4,0
3,5
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
Logarithmen der Schichtdicken
10000
8000
6000
4000
2000
1000
800
600
400
200
100
80
60
40
20
10
8
6
4
2
Schichtdicken in mm einer 0·001-norm. Lösung
o-Oxybenzoesäure
„ + 1, + 2 u. + 5 Äquivalent $NaOC_2H_5$
„ methylester
„ phenylester

Fig. 13.

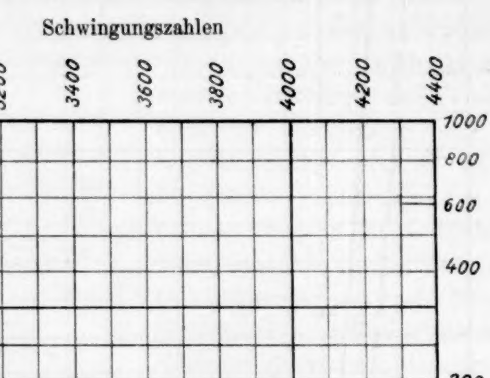

Schwingungszahlen
2800
3000
3200
3400
3600
3800
4000
4200
4400
Logarithmen der Schichtdicken
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
Schichtdicken in mm einer 0·001-norm. Lösung
1000
800
600
400
200
100
80
60
40
20
10
8
6
4
2
m-Oxybenzoesäure
„ + 1 Äquivalent NaOC₂H₅
„ + 2 „ „
„ + 5 „ „

Fig. 14.

Bei längern Wellen absorbiert die Salzlösung stärker; es kann daher die starke Fluoreszenz des Salzes nicht auf Absorption des erregten Lichtes in der Lösung der freien Säure zurückgeführt werden.

Die Dinatriumsalze der *m*- und *p*-Oxybenzoesäure (Figg. 14 und 15) absorbieren stärker als die freien Säuren und die Mononatriumsalze, die ihrerseits durchlässiger sind als die Säuren.

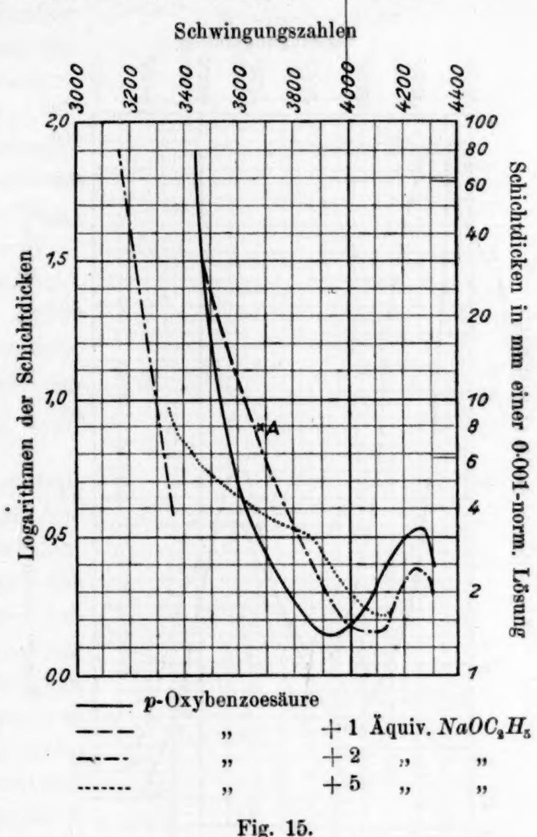
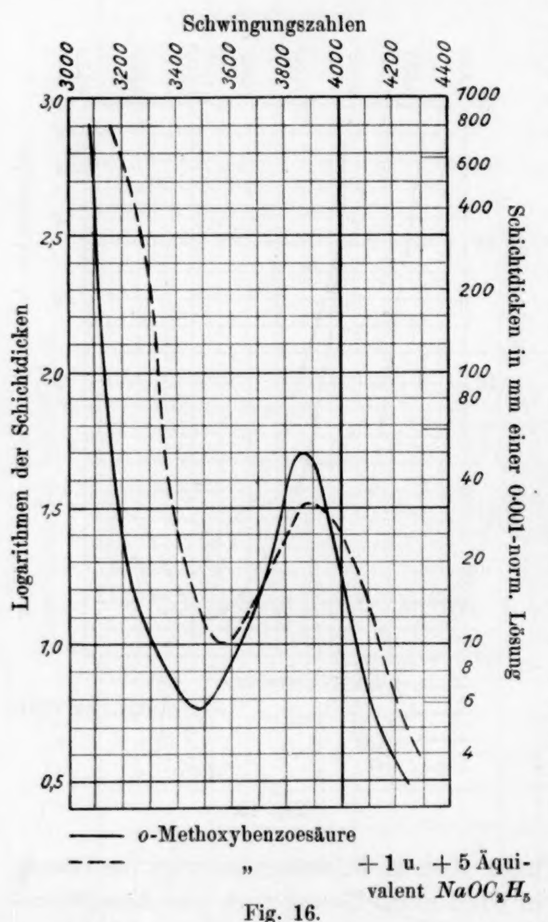


Fig. 15.

Die Dinatriumsalze gehorchen nicht dem Beerschen Gesetz, was mit dem schwach sauren Charakter des zweiten dissociierbaren Wasserstoffatoms und der dadurch hervorgerufenen mit der Verdünnung stark zunehmenden Hydrolyse im Einklang steht. Wenn auch in 0·1-norm. Lösung (zwischen Schichtdicken von 1000 und 100 mm einer 0.001-norm. Lösung) ein weiterer Zusatz von 3 Äquivalenten Natriumäthylat die Hydrolyse der *m*-Oxybenzoesäure nicht mehr stark zurückdrängt, so zeigt die Lösung mit zwei Natriumäthylat in 0·001-norm. Lösung doch eine Absorptionskurve, die fast identisch mit der des Mononatriumsalzes ist. Die Lösung mit 5 Äquivalenten Natriumäthylat gehorcht wiederum dem Beerschen Gesetze, da der Überschuss an Natriumäthylat die Hydrolyse zurückgedrängt hat.

Ähnlich sind die Verhältnisse bei der *p*-Oxybenzoesäure (Fig. 15). Hier mussten der stärkern Absorptionen wegen 0·001- und 0·0001-norm. Lösungen untersucht werden. Die Kurve mit 2 Äquivalenten Natriumäthylat wird bei Verdünnung auf 0·0001-norm. völlig identisch mit der des Mononatriumsalzes.

Die Mononatriumsalze zeigen ihren Absorptionskurven zufolge keine Hydrolyse, d. h. gehorchen dem Beerschen Gesetz. Dasselbe gilt von der *o*- und *p*-Methoxybenzoesäure (Figg. 16 und 17), ebenso bewirkt ein Überschuss von Äthylat keine weitere Verschiebung und Veränderung der Absorptionskurve.



—— *o*-Methoxybenzoesäure
- - - „ + 1 u. + 5 Äquivalent $NaOC_2H_5$

Fig. 16.

Um Einblick in die Fluoreszenzverhältnisse zu gewinnen, sei auf beistehende Fig. 18 verwiesen. In den übereinanderliegenden Diagrammen sind als Abszissen die Schwingungszahlen, als Ordinaten die geschätzten Intensitäten von 1 bis 20 der Fluoreszenzbanden aufgetragen, daneben sind durch Senkrechte die spektralen Gebiete der selektiven Absorption, die in den Tabellen durch Schwingungszahlen angegeben sind, gekennzeichnet, um den Überblick zu erleichtern.

Drei Ausnahmen widersprechen der allgemeinen Regel, dass Salzbildung nicht die spektrale Lage des Maximums der Fluoreszenzbande, wohl aber die Intensität der Fluoreszenzemission verändert, und zwar steigend über das Mononatriumsalz zum Dinatriumsalz.

1. Eine deutliche Verschiebung der ganzen Fluoreszenzbande bewirkt Salzbildung bei der *o*-Oxybenzoesäure, auch die Maxima liegen verschieden, und zwar bei der freien Säure bei $\frac{1}{\lambda} = 2370$ und beim Natriumsalz, wie eine Serie von Aufnahmen mit abnehmender Belich-

tungszeit[1]) (vgl. Phenol) zeigte, bei $\frac{1}{\lambda}$ = ca. 2550. Es wurde schon erwähnt, dass diese Tatsache nicht auf die Absorption des erregten Lichtes bei der Säure und daher nur scheinbare Verschiebung des Fluoreszenzmaximums zurückgeführt werden konnte.

2. Bei der *m*-Oxybenzoesäure zeigte sich beim Dinatriumsalz eine Verschiebung der Fluoreszenzbande nach längern Wellen, die vielleicht darauf zurückzuführen wäre, dass die durch Salzbildung bewirkte Verschiebung der Absorptionsbande das erregte Licht bis $\frac{1}{\lambda} = 2750$ in der Lösung absorbiert, jedoch konnte ein Beweis dieser Annahme nicht erbracht werden.

3. Bei der *o*-Methoxybenzoesäure tritt bei Gegenwart von einem Äquivalent Natriumäthylat eine merkwürdige Unstetigkeit im Verlauf der Fluoreszenzkurve auf, die ihre Aufklärung findet beim Betrachten der Kurve mit einem Überschuss des Äthylates. Vielleicht ist diese Unstetigkeit darauf zurückzuführen, dass ein wenn auch geringer Teil des Salzes der an sich ziemlich starken Säure hydrolysiert ist; die beiden in der Lösung befindlichen Substanzen, die Säure und das Salz emittieren ihre Fluoreszenzbanden, die auf die gezeichnete Weise sich übereinanderlagern.

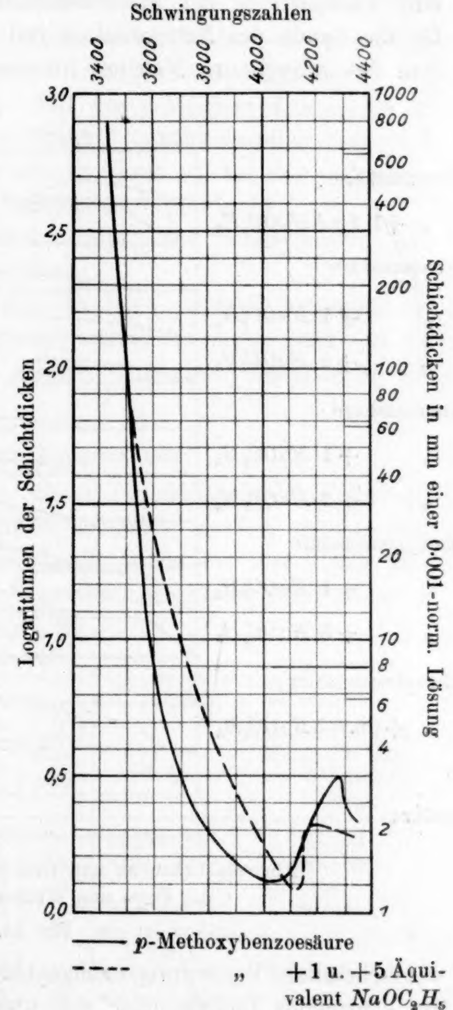
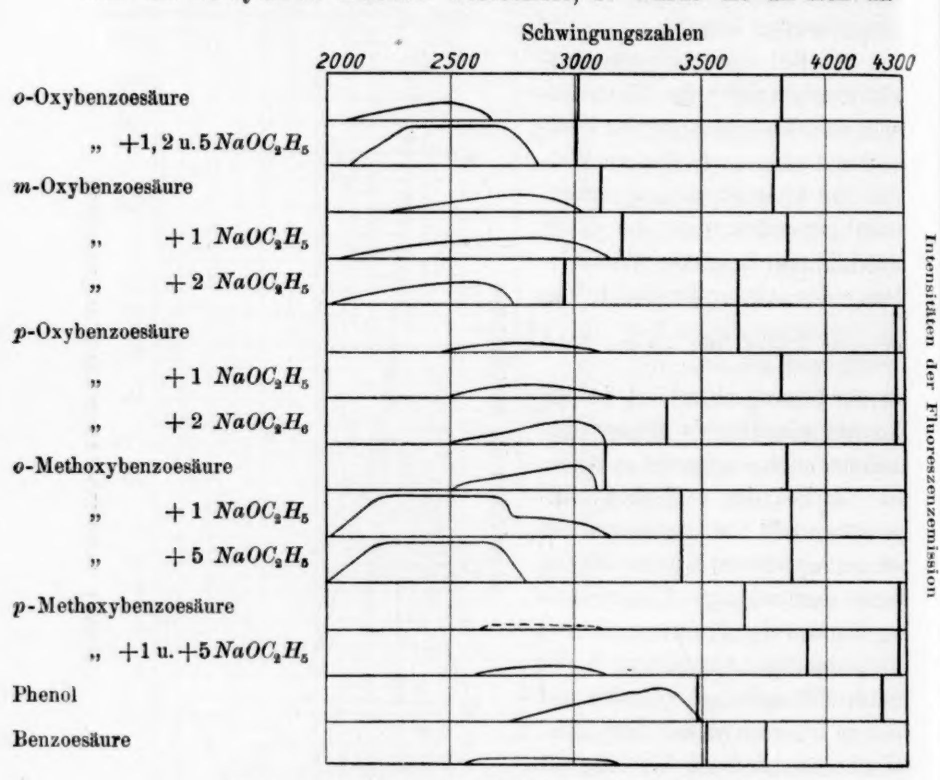


Fig. 17.

[1]) Bei so starker Fluoreszenzintensität wie hier konnte der ziemlich gleichmässigen Schwärzung grosser Spektralgebiete wegen das Maximum nur auf diese Weise bestimmt werden.

Der Überschuss an Äthylat hat die Hydrolyse, die übrigens bei der Absorption sich nicht in Form der Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes bemerkbar machte, völlig zurückgedrängt. Hier tritt nun auch eine Verschiebung der Fluoreszenzbande nach längern Wellen zutage. Da die Bande des Natriumsalzes fast in dem Spektralbereich liegt, in dem das salicylsaure Natrium fluoresziert, so wurde die an sich un-



Fluoreszenzbanden und Gebiete selektiver Absorption
der Oxy- und Methoxybenzoesäuren
Fig. 18.

wahrscheinliche Vermutung nachgeprüft, ob unter dem starken Einfluss des erregendes Lichtes oder des überschüssigen Äthylates eine Verseifung des Äthers hervorgerufen sein könnte. Eine den Strahlen der Quecksilberlampe auf eine Stunde ausgesetzte Lösung der *o*-Methoxybenzoesäure mit 5 Äquivalenten Natriumäthylat zeigte dieselbe selektive Absorption wie eine frisch hergestellte Lösung. Da das salicylsaure Natrium eine beträchtlich verschiedene Absorptionskurve aufweist, konnte somit keine Zersetzung angenommen werden.

Diese bei den beiden Orthoverbindungen auftretenden Verschiebungen der Fluoreszenzbanden deuten darauf hin, dass gerade hier eine besondere, im allgemeinen Teil erwähnte Beeinflussung der beiden Gruppen angenommen werden muss.

Schliesslich soll darauf hingewiesen werden, dass die *o*-Stellung von Hydroxyl, resp. Methoxyl und Carboxyl auch begünstigend auf die Fluoreszenzintensität einwirkt. Bei der *p*-Methoxybenzoesäure ist der Einfluss der sauerstoffhaltigen Gruppe kaum erkennbar, der Stoff zeigt fast die gleiche Fluoreszenz wie Benzoesäure, bei der *p*-Oxybenzoesäure ist jener Einfluss wenig ausgeprägt (vgl. Fig. 18).

Zwei untersuchte Benzoylverbindungen, das Benzoylaceton und das Benzamid, zeigten keine Fluoreszenz.

Es kann aber nach diesen Beispielen noch nicht als festgestellt erachtet werden, dass die Carbonylgruppe stärker diminoflor wirkt als die Carboxylgruppe, weshalb auf eine Besprechung dieser Tatsache im allgemeinen Teil verzichtet wurde.

5. Amine und Aminosäuren.

Die Fluoreszenzerscheinungen dieser Verbindungen sind im allgemeinen Teil bereits sehr ausführlich behandelt worden, so dass hier auf die Tabellen verwiesen werden kann, sowie die von Baly und Collie[1]) und Baly und Ewbank[2]) gemessenen Absorptionskurven.

Tabelle 9.
Amine.

Nr.	Untersuchte Substanz	Fluoreszenz in $\frac{1}{\lambda}$	Intensität d. Fluoresz.	Selektive Absorption in $\frac{1}{\lambda}$	Selektive Absorption zwischen Schichtdicken (in mm) einer 0·001-norm. Lösung
67	Anilin	2460—3200	20	3280—3850	90—10
68	„ $+ 5 HCl$	2640—3200	13	3780—4250	400—60
69	„ $+ 5 NaOC_2H_5$	2460—3200	20	—	—
70	Monoäthylanilin	2575—3080	12	3170—3670	20—5
71	„ $+ 5 HCl$	2570—3115	13	wie bei Anilin $+ 5 HCl$	—
72	Dimethylanilin	2540—3080	10	3220—3670	20—8
73	„ $+ 5 HCl$	2400—3150	15	wie bei Anilin $+ 5 HCl$	—
74	„ $+ NaOC_2H_5$	2540—3080	10	—	—
75	*o*-Toluidin	2450—3225	17	—	—
76	„ $+ 5 HCl$	2510—3200	14	3680—4200	300—80
77	*m*-Toluidin	2475—3200	17	3340—3800	40—10
78	„ $+ 5 HCl$	2610—3180	13	3680—4250	300—80
79	*p*-Toluidin	2510—3100	15	—	—
80	„ $+ 5 HCl$	2510—3080	14	3660—4250	250—60

[1]) Loc. cit. S. 5. [2]) Loc. cit. S. 20.

Nr.	Untersuchte Substanz	Fluoreszenz in $\frac{1}{\lambda}$	Intensität d. Fluoresz.	Selektive Absorption in $\frac{1}{\lambda}$	zwischen Schichtdicken (in mm) einer 0·001-norm. Lösung
81	*o*-Dimethyltoluidin	2375—3150	16	—	—
82	„ + 5 *HCl*	3180—3670	10	—	—
83	*p*-Dimethyltoluidin	2420—3010	12	—	—
84	„ + 5 *HCl*	2420—3055	11	—	—
85	*o*-Chloranilin	—	—	3150—3800	50—6
86	„ + 5 *HCl*	—	—	3670—4300	150—120
87	*m*-Chloranilin	—	—	3180—3780	40—6
88	„ + 5 *HCl*	—	—	3650—4250	250—100
89	*p*-Chloranilin	—	—	3160—3670	50—10
90	„ + 5 *HCl*	—	—	3630—4250	300—80
91	*o*-Anisidin	2330—3200	17	3280—3820	30—4
92	„ + 5 *HCl*	2740—3520	11	3520—4200	200—9
93	*p*-Anisidin	2365—2950	13	3180—3740	40—6
94	„ + 5 *HCl*	2375—2980	12	3440—4180	170—10
95	Acetanilid	—	—	—	—
96	Phenyltrimethylammoniumchlorid	2450—3200	3	3720—4250	40—12
97	Phenyltrimethylammoniumchlorid + 5 *HCl*	?	1	—	—
98	Phenyltrimethylammoniumjodid	—	—	kontinuierliche Abs.	—

Die Absorptionsverhältnisse einiger aromatischer Aminosäuren sind von Ley und Ulrich[1]) gemessen worden, und ich verdanke Herrn Dr. Ulrich mehrere der von ihm untersuchten sehr reinen Präparate.

Es wurden weitere Versuche angestellt, um festzustellen, ob nicht bei der Salzbildung des Anilins, die eine Verschiebung der Absorptionsbande nach kürzern Wellen zur Folge hat, eine neue Fluoreszenzbande bei kürzern Wellen im Gebiete der Benzolfluoreszenz sichtbar wird[2]). Es konnte jedoch, trotzdem sehr weitgehend Salzsäure zugesetzt wurde, um die Hydrolyse des Salzes zurückzudrängen, und trotzdem die Konzentrationen variiert wurden, nur eine kleine Verbreiterung der Fluoreszenzbande nach kürzern Wellen, entsprechend der grössern Durchlässigkeit der Lösungen konstatiert werden, ohne deutliche Verschiebung des Maximums der Emission.

[1]) Loc. cit. S. 8.

[2]) Wie neuere Untersuchungen im hiesigen Laboratorium gezeigt haben, tritt dieses erwartete Auftreten neuer Fluoreszenzbanden bei Salzbildung der Amine beim *α*-Naphtylaminchlorhydrat auf. Es erscheinen bei Salzbildung dieselben neun schmalen Einzelbanden, die das Naphtalin zeigt, nur wenig nach längern Wellen verschoben, so dass die schon von Baly auf Grund der Absorptionserscheinungen ausgesprochene Ansicht, Salzbildung der Amine rufe einen Zustand hervor, der dem der Stammsubstanz ähnlich ist, eine neue Stütze erhält.

Tabelle 10.

Aminosäuren.

Nr.	Untersuchte Substanz	Fluoreszenz in $\frac{1}{\lambda}$	Intensität d. Fluoresz.	Selektive Absorption in $\frac{1}{\lambda}$	Selektive Absorption zwischen Schichtdicken (in mm) einer 0·001-norm. Lösung
99	Anthranilsäure	2040—2670	20	—	—
100	„ $+ 5 HCl$	2020—2750	22	—	—
101	„ $+ 5 NaOC_2H_5$	2040—2820	20	—	—
102	Monomethylanthranilsäure	2010—2580	17	2520—3600	400—60
103	„ $+ 5 HCl$	2030—2600	17	—	—
104	„ $+ 5 NaOC_2H_5$	2070—2650	10	—	—
105	„ Methylester	2010—2580	18	2530—3600	250—50
106	„ Methylester $+ 5 HCl$	2020—2590	20	—	—
107	Dimethylanthranilsäure	2150—2600	3	3600—3850	30—25
108	„ $+ 5 HCl$	2150—2600	3	—	—
109	„ $+ 5 NaOC_2H_5$	—	—	2770–3400[1]	20—5
110	„ Methylester	—	—	3650–4050	—
111	„ Methylester $+ 5 HCl$	2040—2640	17		—
112	Betain der vorst. Säure	2060—2570	3	ca. 3700–4100	30
113	„ „ „ „ $+ 5 HCl$	—	—	—	—
114	Anilidoessigsäure	2840—3150	4	3280—3720	25—10
115	„ $+ 5 HCl$	2610—3180	7	—	—
116	„ $+ 5 NaOC_2H_5$	2500—3080	12	—	—
117	„ Methylester	2840—3100	1	3240—3720	30—10
118	„ Methylester $+ 5 HCl$	3840—3110	2	—	—

Folgende Tabellen geben Überblick über die hier vorhandenen Verhältnisse.

Tabelle 11.

Fluoreszenz des Anilins und Dimethylanilins in salzsauren Lösungen bei 30 Minuten Belichtungszeit auf Momentplatten in 0·005-norm. alkoholischer Lösung.

Äquivalente HCl	Anilin		Dimethylanilin	
	Fluoreszenzbande in $1/\lambda$	Geschätzte Intensität	Fluoreszenzbande in $1/\lambda$	Geschätzte Intensität
0	2460—3200	20	2540—3080	10
0·5	2460—3200	20	2450—3100	15
1	2460—3225	20	2350—3170	20
2	2600—3200	15	2360—3160	20
5	2640—3200	13	2400—3150	15
10	2660—3180	12	2460—3150	13
100	2700—3180	10	?	1
500	—	0	—	0

[1]) Sehr flache Absorptionsbanden.

Tabelle 12.

Fluoreszenz von Anilin in Gegenwart von 10 Äquivalenten Salzsäure bei 30 Minuten Belichtungszeit im S. 25 abgebildeten Apparat.

Molekularkonzentration	Fluoreszenzbande in $1/\lambda$	Geschätzte Intensität
0·05	2775—3140	8
0·005	2660—3190	12
0·0005	2740—3290	8

Die Absorptionsbande des Chlorhydrates liegt bei kürzern Wellen als $1/\lambda = 3650$, also kann von einer Ausdehnung der Fluoreszenzbande ins Gebiet der Benzolfluoreszenz keine Rede sein.

Bei Anilin schwächt erst ein beträchtlicher Überschuss von Salzsäure die Fluoreszenz. Die Lösung mit einem Äquivalent Salzsäure fluoresziert ebenso stark wie die mit 0·5 Äquivalent Salzsäure und die der freien Base, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass ein beträchtlicher Teil des Salzes hydrolysiert ist, während bei der tertiären Base, dem Dimethylanilin, die stärkere Fluoreszenz des Chlorhydrates schon bei geringerm Salzsäurezusatz bemerkbar wird.

Dass Hydrolyse in der Lösung von Anilin mit einem Äquivalent Salzsäure in ziemlich beträchtlichem Masse vorliegt, zeigt die Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes[1]) bei diesen Lösungen und die Tatsache, dass das Maximum der Absorptionsbande bei $1/\lambda = 3480$ wie beim Anilin und nicht wie beim Chlorhydrat bei $1/\lambda =$ ca. 3900 auftritt, und zwar ist die geringste Schichtdicke, bei der diese selektive Anilinabsorption wahrgenommen werden konnte, in einer Lösung von 0·1-norm. Gehalt gleich 25 mm, bei 0·01-norm. Gehalt gleich 40 mm und nicht gleich 250, wie das Beersche Gesetz verlangt, und bei 0·001-norm. Gehalt gleich 100 mm statt 2500, bzw. 400 mm.

Die Hydrolyse nimmt also mit steigender Verdünnung rasch zu. Lösungen mit 5 und 10 Äquivalenten Salzsäure gehorchen dagegen dem Beerschen Gesetz und zeigen bei 0·01-norm. Konzentration die Bande des Anilinchlorhydrates bei 17 mm als geringster Schichtdicke.

Von der Zeichnung der Kurven sahen wir vorläufig ab, da noch die Frage zu entscheiden ist, ob die von Baly gemessenen schmalen Benzolbanden beim Chlorhydrat des Anilins wirklich als vorhanden angesehen werden müssen.

---

[1]) Es ist möglich, aus den Absorptionskurven den Grad der Hydrolyse zu berechnen; darüber soll später berichtet werden.

An anderer Stelle wurde auf diese Frage schon ausführlich eingegangen (siehe S. 32). Beim Dimethylanilin gelten ähnliche Verhältnisse. Das abnorme Verhalten von *o*-Dimethyltoluidin, welches im Gegensatz zum Dimethylanilin eine schwächere Fluoreszenz nach Zusatz von Salzsäure zeigt, und bei dem die Fluoreszenz des Chlorhydrates im Gegensatz zu der aller andern untersuchten Chlorhydrate aromatischer Amine bei viel kürzern Wellen liegt, als die der freien Base, soll noch näher untersucht werden; insbesondere sollen noch Versuche mit andern Präparaten ausgeführt werden, obgleich das untersuchte Kahlbaumsche Produkt von grosser Reinheit zu sein schien. Die Absorptionskurve dieser Base unterscheidet sich, wie Fig. 19 zeigt, wesentlich von der nach den Balyschen[1]) Messungen reproduzierten Kurve des Dimethylanilins: die Banden sind kaum mehr als solche zu erkennen. Die Absorption der beiden Chlorhydrate zeigt dagegen keine solche beträchtlichen Unterschiede mehr.

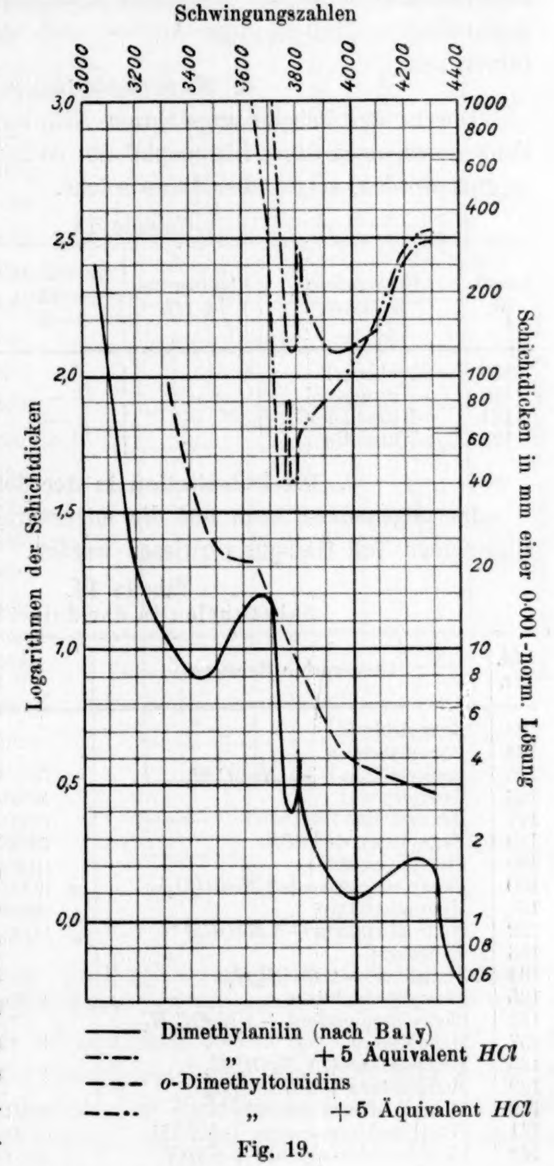


Fig. 19.

Acetanilid zeigt keine Fluoreszenz, wohl aber die Anilinoessig-

[1]) Baly und Collie, loc. cit., S. 5.

säure ($C_6H_5NH.CH_2COOH$), die als am Methyl carboxyliertes Monomethylanilin aufgefasst werden kann. Die grosse Veränderlichkeit der Fluoreszenzintensität bei Salz- und Esterbildung wird wohl auf den gegenseitigen Einfluss von Amino- und Carboxylgruppe zurückzuführen sein.

6. Nitroverbindungen.

Die in der Tabelle angeführten Nitroverbindungen zeigten keine Fluoreszenz, auch das α-Nitronaphthalin ist auf ultraviolette Fluoreszenz geprüft worden, zeigte aber keine solche.

Tabelle 13.

Laufd. Nr.	Untersuchte Substanz	Fluoreszenz in $1/\lambda$	Intensität geschätzt 1—25	Selektive Absorption	
				in $1/\lambda$	zwischen Schichtdicken (in mm) einer 0·001-norm. Lösung
119	Nitrobenzol	—	—		
120	*o*-Nitrophenol	—	—	2150—4100	18- 3 [1]
121	*p*-Nitrophenol	—	—	2750—3900	20—2 [1]
122	*o*-Nitranilin	—	—	2220—3600	25—2 [1]

7. Die Substitution in der Seitenkette.

Im allgemeinen kann auf die angeführte Tabelle 14 und das im allgemeinen Teil Gesagte verwiesen werden.

Tabelle 14.
Substitution in der Seitenkette.

Lfd. Nr.	Untersuchte Substanz	Fluoreszenz in $1/\lambda$	Intensität der Fluoreszenz
123	Benzylchlorid	—	—
124	Benzylalkohol	—3740	13
125	Benzylalkohol + 1 $NaOC_2H_5$	—3740	13
126	Benzylcyanid	3020—3720	14
127	Benzylamin	3230—3680	2
128	Benzylamin + 5 HCl	3130—3750	11
129	Phenylessigsäure	3140—3700	8
130	Phenylessigsäure + 1 $NaOC_2O_5$	ca. 3000—3720	14
131	Hydrozimtsäure	„ 3000—3750	13
132	Hydrozimtsäure + 1 $NaOCH$	„ 3000—3750	15
133	Zimtsäure	—	—
134	Zimtsäure + 1 $NaOC_2H_5$	—	—
135	Phenylpropiolsäure	2170—2970	10
136	Phenylpropiolsäure + 1 $NaOC_2H_5$	—	—
137	Mandelsäure	—	—
138	Mandelsäure + 1 $NaOC_2H_5$	—	—
139	Mandelsäure + 2 $NaOC_2H_5$	—	—
140	Phenylamidoessigsäure	2080—3080—3740 [2]	10 und 10
141	Phenylamidoessigsäure + 5 KOH	2130—3080	5 und 0
142	Phenylamidoessigsäure + 5 HCl	2080—3080—3730 [2]	14 und 10

[1] Baly, Edwards und Steward, Journ. Lond. Chem. Soc. **89**, 514.

[2] Zwei Fluoreszenzbanden aneinanderstossend, Minimum bei $1/\lambda = 3080$. Phenylamidoessigsäure und deren Salze wurden in wässeriger Lösung untersucht.

Beim Benzylalkohol lässt sich die Grenze der Fluoreszenzbande nach längern Wellen nicht genau feststellen, da eine sehr geringe Schwärzung bis ins sichtbare Spektralbereich hineinreicht, und ihr Ende nicht genau festgestellt werden konnte. Mit dem Auge konnte keine Fluoreszenz wahrgenommen werden, selbst nicht bei Bestrahlung mit Quecksilberlicht und im für die erregenden Strahlen durchlässigen Quarzgefäss. Fig. 20 zeigt die Absorptionskurven der Phenylessigsäure, die sich nach unsern Messungen etwas anders verhält, als Baly und Collie[1]) angeben, der Knick ist nach unsern Daten ausgesprochener; daneben findet sich das ausgeprägtere Band des phenylessigsauren Natriums. Sehr ähnlich diesen Verbindungen absorbiert die Mandelsäure, die in betreff der Fluoreszenzerscheinungen sich ganz abweichend verhält.

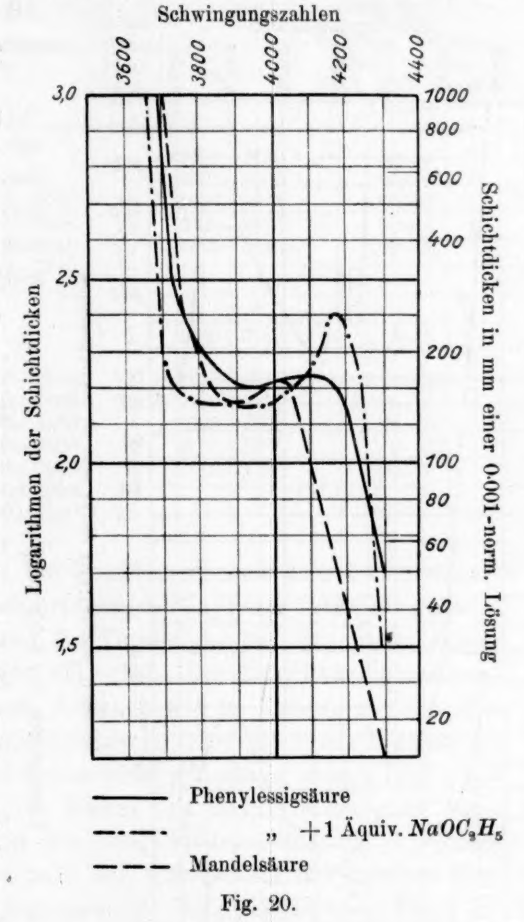


Fig. 20.

Fig. 21 zeigt den starken Einfluss ungesättigter Seitenketten auf die Absorptionserscheinungen. Hydrozimtsäure [nach Baly und Collie[1])] absorbiert im Gebiet der Benzolabsorption, Zimtsäure nach Baly und Schaefer[2]) bei längern Wellen und bedeutend geringern Schichtdicken ebenso stark. Dazwischen liegt die Absorptionskurve der Phenylpropiolsäure, die keine ausgesprochene Absorptionsbande mehr besitzt. Das Natriumsalz dieser Säure ist auch auf Absorption geprüft worden, da hier eine Fluoreszenz gefunden wurde, die bei der freien Säure fehlt.

[1]) Loc. cit., S. 5.
[2]) Loc. cit., S. 7.

Die Absorption des Salzes ist jedoch nicht sehr verschieden von der der Säure.

Die Phenylamidoessigsäure ist wegen der geringen Löslichkeit in Alkohol in wässeriger Lösung untersucht worden.

Das abnorme Verhalten der Fluoreszenzerscheinungen ist schon im allgemeinen Teile als Beleg für die abnorme Wirkungsweise zweier gelockerter Valenzelektronen an einem Kohlenstoffatom besprochen worden.

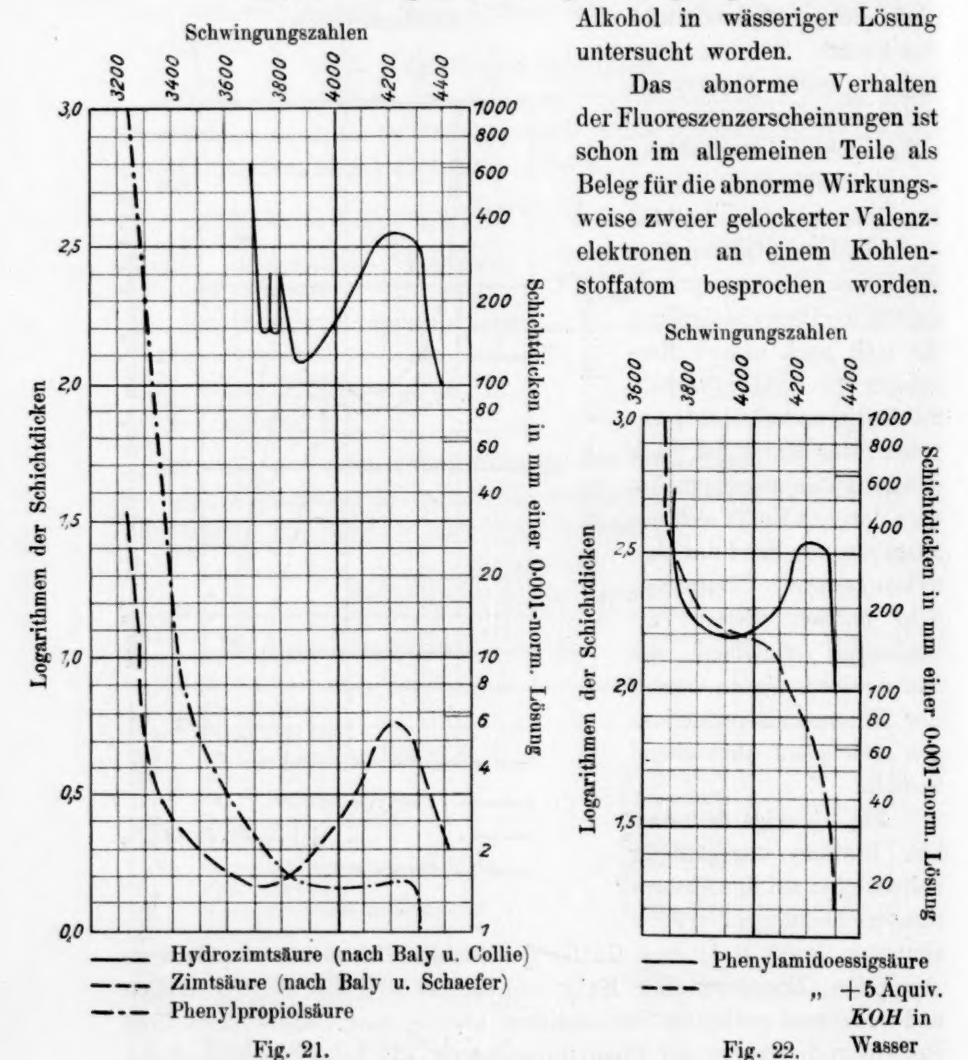


Fig. 21.

Fig. 22.

Fig. 22 gibt die Absorptionskurve der Säure und des Kaliumsalzes in Wasser; Salzbildung, die die Fluoreszenz der Bande bei kürzern Wellen zum Verschwinden bringt, lässt auch die Bandenabsorption weniger ausgeprägt erscheinen.

8. Stickstoffhaltige Ringe.

Tabelle 15.

Nr.	Untersuchte Substanz	Fluoreszenz in $^1/_\lambda$	Intensität d. Fluoresz.	Selektive Absorption in $^1/_\lambda$	Selektive Absorption zwischen Schichtdicken (in mm) einer 0·001-norm. Lösung
143	Pyridin	—	—	3680—4430	50—5[1]
144	„ + HCl	—	—	3670—4430	100—5[1]
145	α Amidopyridin	2282—3101	15	3100—3870	80—6
146	„ + 10 HCl	2200—3000	15	2960—3950	80—4
147	α Amidonicotinsäure	2040—2840	20	2770—3640	100—4
148	„ + 5 HCl	2150—2740	10		
149	„ + $NaOH$	2020—2740	5		
150	Kollidindicarbonsäureester	?	1 ?	3620—3900	8—5
151	Dihydrokollidindicarbonsäureester	2250—2450	3	2470—3640	120—2·5
152	Chinolin	2050—2600	13	3150—4170	25—5
153	„ + 5 HCl	2280—2450	1	3060—4000	20—5
154	Isochinolin	2100—2600	4	3120—3900	9—3·5
155	„ + 5 HCl	2200—2840	8	2810—4000	20—6
156	Tetrahydrochinolin	2450—3020	10		
157	„ + 5 HCl	2250—3100	20		

Zu dem im allgemeinen Teil Gesagten sei noch darauf aufmerksam gemacht, dass beim Kollidindicarbonsäurediäthylester keine Fluoreszenz wahrgenommen werden konnte; die Verbindung hat eine wenig ausgesprochene selektive Absorption (Fig. 23). Der Dihydrokollidincarbonsäurediäthylester, der im festen Zustande und in Eisessig sichtbar fluoresziert, hat auch in alkoholischer Lösung eine merkliche Fluoreszenz und zeigt ein sehr tiefes und breites Absorptionsband, dessen Lage nach unsern Messungen mit dem von Baker und Baly[2]) gemessenen übereinstimmt. Von Interesse ist bei der Dihydroverbindung die starke Verschiebung der Absorption nach Rot, während bei isozyklischen Verbindungen (Benzol) Hydrierung stets im entgegengesetzten Sinne zu wirken scheint. Diese Tatsache deutet wohl auf eine tiefgreifende Veränderung des Ringsystems und die Möglichkeit hin, dass auch die Fluoreszenz nicht vorwiegend mehr mit der zyklischen Anordnung, sondern mit der Verkupplung der beiden Äthylenbindungen mit der Iminogruppe

$$NH\begin{matrix} \diagup CH = CH- \\ \diagdown CH = CH- \end{matrix}$$

[1]) Loc. cit.
[2]) Loc. cit.

in Beziehung steht. Möglicherweise lassen sich von hier aus Übergänge zu den Fluoreszenzerscheinungen bei Verbindungen mit aliphatischem Charakter finden.

α-Aminonikotinsäure wurde nach dem Verfahren von Philips[1])

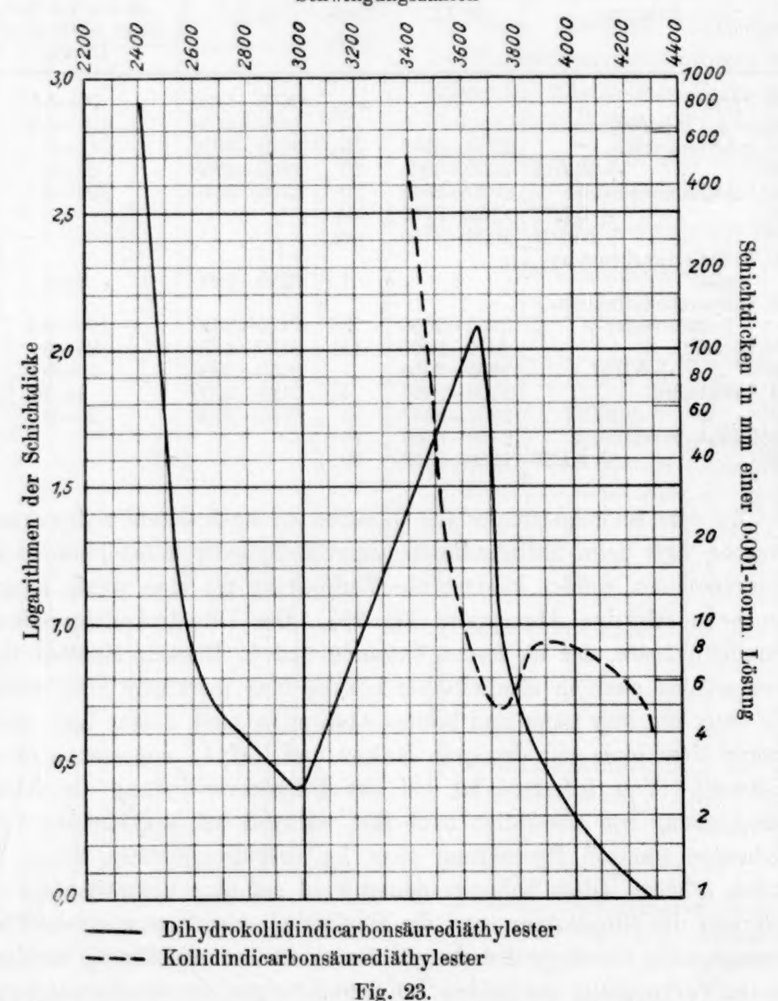


Fig. 23.

dargestellt und dürfte rein gewesen sein; ob dieses auch vom α-Aminopyridin gilt, vermögen wir nicht zu entscheiden; dieses Präparat wurde ebenfalls nach Philips aus α-Aminonikotinsäure durch trockene Destillation gewonnen. Das so erhaltene und aus Ligroin umkristallisierte

[1]) Lieb. Ann. **288**, 253.

Produkt zeigte noch sichtbare Fluoreszenz wie Aminonikotinsäure. Zur Reinigung wurde die wässerige Lösung der Base mit starker Natronlauge geschüttelt, ausgeäthert und der Rückstand wiederholt aus Ligroin umkristallisiert; auch dieses Präparat zeigte beim Lichte der Quecksilberlampe sichtbare blaue Fluoreszenz. Wir geben die bei den zuletzt

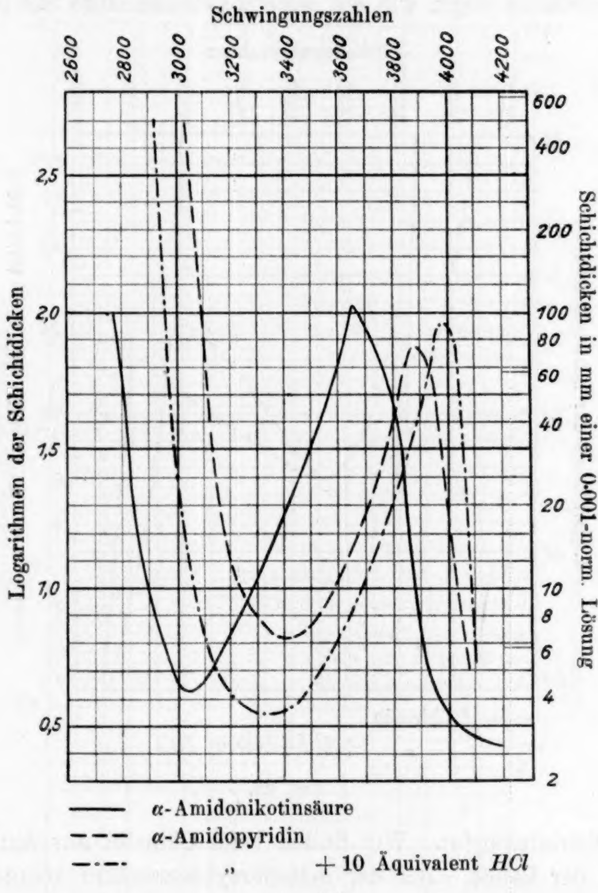


Fig. 24.

genannten beiden Substanzen erhaltenen Daten unter aller Reserve. In Fig. 24 sind die Absorptionskurven des α-Amidopyridins, seines Chlorhydrates und der α-Amidonikotinsäure gegeben. Die Salzbildung des Amins bewirkt hier nicht eine solche Verschiebung der Absorptionsbande nach kürzern Wellen, wie sie vom Anilin und andern aromatischen Basen bekannt ist, sondern lediglich eine Verbreiterung und Vertiefung der Bande. Damit hängt wohl auch die Verschiebung der Flu-

oreszenzbande nach kürzern Wellen zusammen. Das Carboxyl hat eine beträchtliche bathochrome und bathoflore Wirkung.

Chinolin hat nach Stark und Steubing[1]) eine Fluoreszenzbande, deren Kurve bei $\frac{1}{\lambda}$ = ca. 2600 eine Diskontinuität aufweist, also ein analoges Verhalten zeigt, wie die *o*-Methoxybenzoesäure mit fünf Äquivalenten Natriumäthylat.

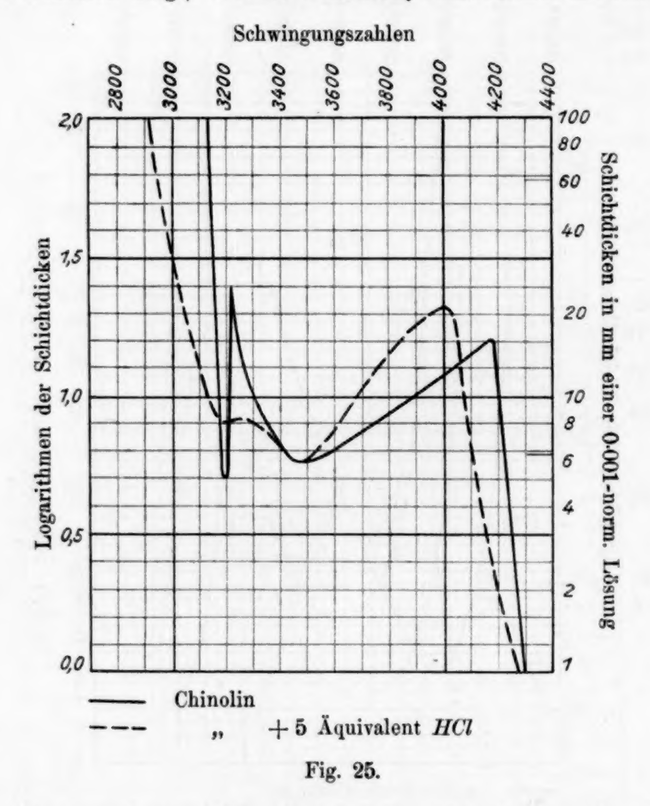


Fig. 25.

Wir finden beim Chinolin nur den langwelligen Teil der Bande. Bei der *o*-Methoxybenzoesäure konnte nachgewiesen werden, dass der Knick in der Fluoreszenzkurve darauf zurückzuführen ist, dass die Fluoreszenzbanden der freien Säure und des Salzes sich übereinanderlagern. Wenn es gestattet ist, auf Grund dieser rein äusserlichen Analogie einen Schluss zu ziehen, ist bei der Starkschen Messung vielleicht eine Verunreinigung der Grund der weitern Ausdehnung der Fluoreszenzbande. In Fig. 25 und 26 sind die Absorptionskurven von Chinolin, Isochinolin und deren Chlorhydraten ge-

[1]) Loc. cit.

geben. Die Messungen weichen ziemlich beträchtlich von den Daten, die Hartley[1]) gegeben hat, ab. Um Vergleiche mit unsern andern Messungen zu ermöglichen, seien die Kurven angeführt.

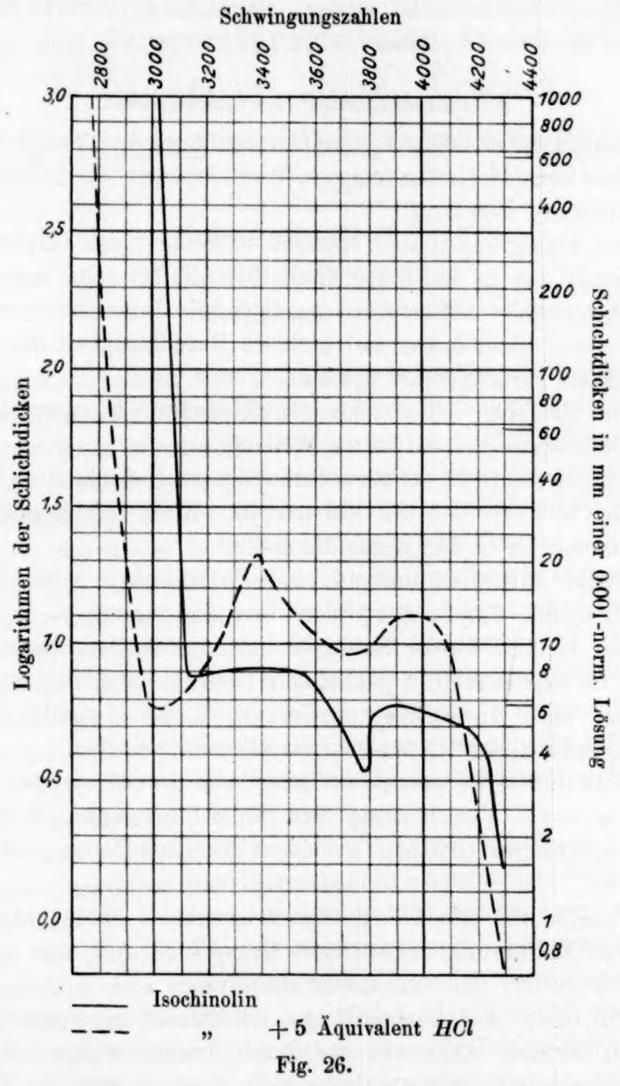


Fig. 26.

Es ist bemerkenswert, dass Salzbildung beim Chinolin, die die Fluoreszenz schwächt, auch die Absorptionsbanden weniger ausgeprägt zum Vorschein kommen lässt, während beim Isochinolinchlorhydrat

[1]) Loc. cit.

neben der Fluoreszenzverstärkung eine Vertiefung der einen Absorptionsbande zu beobachten ist. Das Tetrahydrochinolin, welches sich auch chemisch wie ein Benzolderivat verhält, ist dem Dimethylanilin in bezug auf die Fluoreszenzintensität analog. Salzbildung verstärkt bei beiden Basen die Fluoreszenzemission.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

In vorliegender Arbeit konnte festgestellt werden, dass Substitution in einfachen Benzolderivaten folgende Veränderungen der Fluoreszenzerscheinungen hervorruft:

1. Die Alkylgruppen sind schwach bathoflor (nach längern Wellen verschiebend) und in der Regel diminoflor (die Intensität schwächend), eine ausnahmsweise auftretende auxoflore (die Intensität verstärkende) Wirkung kann nicht immer auf grössere Durchlässigkeit des Substitutionsproduktes zurückgeführt werden.

2. Die Halogene haben eine mit steigendem Atomgewicht zunehmende diminoflore und bathoflore Wirkung.

3. Eine wesentlich stärkere bathoflore und diminoflore Wirkung haben die Carboxyl- und die Nitrogruppe. Auch Salzbildung bei primären Aminen ist in der Regel diminoflor.

4. Starke bathoflore und auxoflore Wirksamkeit haben Methoxyl, Hydroxyl, Cyan-, Vinyl-, Acetyliden- und Aminogruppen.

5. Bei Eintritt zweier Substituenten in den Benzolkern ist ihre Wirkung im allgemeinen in qualitativer Hinsicht als additiv zu betrachten, jedoch kann Anwesenheit zweier sub 3 und 4 angeführter, sogenannter „ungesättigter" Gruppen Anomalien hervorrufen.

6. Substitution in gesättigter Seitenkette bewirkt keine oder nur geringe spektrale Verschiebung der Benzolfluoreszenz. Anwesenheit zweier ungesättigter Gruppen an einem Kohlenstoffatom ruft Anomalien hervor.

7. Pyridin und sein Chlorhydrat zeigen keine erkennbare Fluoreszenz; durch Einführung ungesättigter Gruppen ($-NH_2$ und $-COOH$) scheint das System fluoreszenzfähig zu werden.

8. Auf Grund von Beobachtungen bei Salzbildung primärer, sekundärer und tertiärer Amine konnte durch Analogieschlüsse auf Grund der Fluoreszenzerscheinungen festgestellt werden, dass der Dimethylanthranilsäure im Gegensatz zu ihrem Ester eine betainartige Struktur zukommt.

9. Es bestätigt sich im allgemeinen ein erwarteter Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und selektiver Absorption.

Über die Temperaturabnahmen hochmolekularer Dämpfe bei kleinen Drucken.

(I. Mitteilung über Siedepunktsbestimmung.)

Von

Christian Johannes Hansen.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 5. 10.)

Bei Ausarbeitung von Destillationsmethoden hochmolekularer Substanzen unter sehr kleinen Drucken boten vornehmlich reproduzierbare Temperaturbestimmungen Schwierigkeiten. Erst infolge der Beobachtung, dass sich in solchen Dampfsäulen ein erhebliches Temperaturgefälle von der Flüssigkeitsoberfläche bis zu dem Punkt erstreckt, wo infolge Kondensation durch die Luftkühlung eine obere Grenze der Dämpfe erkennbar wird, vermochte F. Krafft eine praktisch brauchbare Methode zur Temperaturermittlung bei Destillationen hochmolekularer Substanzen anzugeben, die sich seitdem weitgehend bewährt hat.

Es kann dabei nämlich nach Kraffts Feststellungen Proportionalität von Höhe der Dampfsäule und Temperaturgefälle angenommen werden, so dass man bei verschiedenen Destillationen bei gleicher Höhe der jedesmal erzeugten Dampfsäule über der Thermometerkugel stets wieder dieselben Temperaturen zu finden vermag.

Grössere experimentelle Schwierigkeiten stellten sich sodann der Ermittlung der diesen Temperaturabnahmen notwendigerweise entsprechenden Druckgefälle — zumal bei den kleinen Druckänderungen gegenüber bereits sehr grossen Temperaturschwankungen — entgegen. Erst die Beobachtung, dass diese Erscheinungen sich in ihrer charakteristischen, durch stärkeres Evakuieren gewöhnlich nicht weiter beeinflussbaren Form vor allem dann finden, wenn man vor Beginn der Operation den Luftdruck über der noch nicht angeheizten Substanz bis auf ca. 0·01 mm entfernt, veranlassten Krafft weiter, aus vorwiegend praktischen Gründen die in diesem Grenzfall besonders charakteristischen Temperaturen der übergehenden Dämpfe als Siedepunkte beim Vakuum des Kathodenlichtes oder bei 0 mm mit bestimmter Steighöhe der

Dämpfe zu bezeichnen. Er wählte diese deutlichere Bezeichnungsweise für diese bei sehr weit getriebener Luftverdünnung vorgenommene Destillationsoperation vor allem in absichtlich betontem Gegensatz zu der bekannten Gepflogenheit der Chemiker, jede Destillation unter Minderdrucken ohne Rücksicht auf den Grad der Luftverdünnung bereits als Vakuumdestillation zu bezeichnen, um damit seine besonders charakteristische Methode vor der gewöhnlichen zu kennzeichnen. — Diese seine Bezeichnungsweise war nun deshalb eben als durchaus zulässig anzusehen, weil Krafft stets von vornherein betonte, dass es sich dabei durchaus nicht um eine selbstverständlich als widersinnig zu bezeichnende Verdampfung unter gar keinem Druck handle, wie man ihm das verschiedentlich infolge nur oberflächlichen Studiums seiner Arbeiten vorhalten zu müssen geglaubt hat[1]), sondern es sei für den ganzen Vorgang geradezu besonders charakteristisch, dass trotz völliger Entfernung des Luftdruckes über der Substanz im Gegenteil stets noch auf einen gewissen Druck Rücksicht zu nehmen sei, den die strömenden Dämpfe unvermeidlich auf die Flüssigkeitsoberfläche ausübten, dessen Vorhandensein daher bei Angabe der Siedetemperaturen stets in irgend einer praktisch realisierbaren Form berücksichtigt werden müsse. Dieser Druck der strömenden Dämpfe sei es also, der praktisch den im dampffreien Raum zu messenden sehr geringen Manometerdruck übertreffe, daher also im wesentlichen die Siedetemperatur bedinge, und nur der hierfür unwesentliche Manometerdruck sei es, der infolgedessen praktisch gleich Null zu setzen sei — eine Bezeichnungsweise für sehr kleine Drucke, die auch sonst gelegentlich in physikalischen Dingen, wo es sich um praktisch zu vernachlässigende kleinste Drucke handelt, gebraucht wird. Die eigentliche, die Erscheinung bestimmende Druckangabe hat sodann, da sie manometrisch, wie wir sehen werden, kaum festzulegen ist, am einfachsten in der Art zu erfolgen, dass man die genauen Bedingungen der Versuche angibt, also hinzufügt, wie hoch die bei der Destillation über der Thermometerkugel sich befindende Dampfschicht gewesen ist. Bei einiger Übung gelingt es unter Berücksichtigung dieses Umstandes dann stets, vergleichbare Daten wiederzuerhalten, wie S. 70 ff. gezeigt werden wird. Der physikalischen Korrektheit ist damit unter allen Umständen Genüge geschehen.

Der Grund dieses Vorgehens ist im übrigen der, dass es an und für sich natürlich experimentell äusserst schwierig und für eine praktische Laboratoriumsmethode zur Destillation unter niedrigsten Drucken

[1]) Vgl. z. B. das Referat in den Beiblättern zu den Ann. d. Phys. **33,** 1178 (1909).

infolgedessen überhaupt nicht ausführbar ist, den sich von Ort zu Ort ständig ändernden Druck in einer solchen Dampfschicht gerade an der Stelle des Thermometers zur Präzisierung der Siedepunktsangaben mit auch nur einigermassen genügender Genauigkeit zu messen, da bei den sehr kleinen Drucken, um die es sich hier handelt, kleinen Schwankungen derselben bereits erhebliche Temperaturänderungen parallel laufen, und man es ausserdem mit äusserst leicht kondensierbaren Dämpfen hochmolekularer Substanzen von höherer Temperatur zu tun hat. Solche manometrische Methoden, bei denen es sich um Übertragung des Druckes durch Röhren handelt, sind daher aus diesen Gründen von vornherein auszuschliessen, besonders im Hinblick auf die in neuerer Zeit erschienenen Untersuchungen von Knudsen[1]), der die langsamen Druckausgleiche von Gasen durch enge Röhren bei kleinsten Drucken eingehend studiert hat. Es versteht sich von selbst, dass diese Verhältnisse bei Körpern von Molargewichten bis 450 selbst in relativ weiten Röhren eine auch nur annähernd genügende Genauigkeit nicht werden erreichen lassen, zumal da die Temperaturfrage der ganzen Apparatur an sich schon Schwierigkeiten bietet. Am meisten Aussicht auf Erfolg bieten vielleicht noch kleine Aneroide, wie sie gelegentlich verwendet worden sind, doch würden auch diese bei ihrer Verwendung wegen der örtlich stark variierenden Temperatur von bis zu 0·5° pro cm und mehr sich wahrscheinlich schon aus diesen Gründen verbieten. Wenn sich also die Aufgabe der direkten Druckbestimmung in diesen Fällen überhaupt lösen lässt, so ist jedem, der einmal mit solchen höhermolaren Dämpfen von geringem Druck genaue Messungen anzustellen versucht hat, schon aus den obigen Gründen ohne weiteres klar, dass das mit den gewöhnlichen Methoden nicht zu ermöglichen sein dürfte.

Unter diesen Umständen bleibt natürlich für die chemische Laboratoriumspraxis vorläufig kein anderer Ausweg, als die erforderlichen Druckangaben durch Hinzufügung der genauern Versuchsanordnung, d. h. der Höhe der Dampfschicht über der Thermometerkugel, zum im dampffreien Raum gemessenen Manometerdruck zu vervollständigen, wie Krafft vorgeschlagen hat[2]).

Allein eine eventuelle genauere Druckangabe für eine bestimmte Stelle einer bei einem solchen Destillationsfall erzeugten Dampfsäule

---

[1]) Ann. d. Phys. [4] 28, 75 (1909), woselbst die andern Arbeiten zitiert sind.

[2]) Wie sich v. Rechenberg, auf dessen Ansichten über die Probleme der Vakuumdestillation ich alsbald zurückkomme, diese genauere Druckmessung, die er so energisch fordert, vorstellt, kann man leider aus seinen Publikationen nicht ersehen. Sie wird ihm wahrscheinlich ebenfalls grössere Schwierigkeiten verursachen.

wäre noch aus einem ganz andern Grunde allgemein zunächst ganz unstatthaft, da man nicht ohne weiteres zu entscheiden vermag, ob der sich im Idealfall bei vollkommener Wärmeisolation des Gefässes gemäss den auch hier beobachteten Temperatur- und Druckabnahmen adiabatisch ausdehnende Dampf seinen im Moment des Entstehens gesättigten Zustand auch dauernd beibehält oder aber in ungesättigten Dampf übergeht. — Es sind ja bei einer adiabatischen Zustandsänderung eines gesättigten Dampfes zwei Fälle denkbar und auch tatsächlich beobachtet worden: 1. Die Kompressionswärme ist verhältnismässig beträchtlich. Dann ist bei der Kompression des gesättigten Dampfes Ableitung von Wärme nach aussen erforderlich, um bei der durch Kompression erzeugten Temperaturerhöhung den gesättigten Zustand aufrecht zu erhalten. 2. Die Kompressionswärme ist zu gering, um ohne Zuleitung äusserer Wärme den komprimierten Dampf vor Übersättigung zu bewahren. — Dementsprechend würde also im umgekehrten Falle einer adiabatischen Ausdehnung eine im ersten Fall so beträchtliche Abkühlung eintreten, dass der Dampf übersättigt werden würde, sich also partiell kondensieren müsste, um durch die dabei freiwerdende Verdampfungswärme den Dampf auf der Sättigungstemperatur zu erhalten. Ein Beispiel dafür ist bekanntlich gesättigter Wasserdampf. Im zweiten Fall würde dagegen die Abkühlung bei adiabatischer Dilatation nicht genügen, den Einfluss der Dichtigkeitsabnahme zu überwinden. Der Dampf würde hier zunehmend ungesättigt, also überhitzt werden. Ein Beispiel hierfür ist gesättigter Äthylätherdampf. — Da man nun aber ohne weiteres nicht entscheiden kann, ob bei einem bestimmten Destillationsfall unter sehr kleinen Drucken eine Substanz der zweiten Art sicher ausgeschlossen ist, deren Dampf bei der in seinem Verlauf im günstigsten Fall nahezu adiabatisch eintretenden Druckabnahme in den ungesättigten Zustand übergehen würde, so wäre zunächst eine bestimmte Druck- und Temperaturmessung an einer bestimmten Stelle des Dampfes demgemäss unzulässig, solange eben diese Möglichkeit nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden darf. Denn eine Temperatur- und Druckangabe ist bei einer Destillation selbstverständlich nur so lange berechtigt, als man es mit gesättigtem Dampf zu tun hat. Auch v. Rechenberg, der den Versuch macht, die Temperatur- und Druckprobleme bei der Hochvakuumdestillation auf recht einfache Weise zu lösen, berücksichtigt bei seiner Forderung genauerer Druckangaben diese von Fall zu Fall prinzipiell zu entscheidende Frage nicht, während ihre Lösung bei der Krafftschen Arbeitsweise von nur untergeordneter Bedeutung ist und daher offen gelassen werden darf.

Es wäre umgekehrt übrigens auch nur für theoretische Untersuchungen über den Temperatur- und Druckverlauf in solchen Dämpfen von Wert, den genauen Dampfdruck einer Substanz für verschiedene Temperaturen nach der statischen Methode ermittelt zu haben. Denn wenn man in einem praktischen Fall einer Laboratoriumsdestillation unter Zugrundelegung dieser Daten arbeiten wollte, so wäre dennoch auch hier in gleicher Weise das Problem der Druckbestimmung in der gleichen Form zu lösen, weil es nicht genügen würde, die Destillation in einem Raum vorzunehmen, den man bis auf den erforderlichen Druck evakuiert haben würde. Denn eben weil in der sodann erzeugten Dampfschicht von oben nach unten ständig zunehmende Drucke vorhanden wären, so würde man im Dampf stets zu hohe Drucke haben, also von einem etwas niedrigern Druck ausgehen müssen, um in dem hier erzeugten Dampf irgendwo einen Punkt finden zu können, wo wirklich der richtige Druck herrschte. Aber eben dieser Druck erforderte eine Methode zu seiner Bestimmung, und an der fehlt es gerade — abgesehen davon, dass man vorerst mit Sicherheit nicht zu entscheiden vermag, ob es sich dabei überhaupt noch um gesättigten Dampf handelt.

Im Gegensatze dazu wäre eine Angabe in der von Krafft vorgeschlagenen Art aus denselben Gründen einwandfrei und praktisch jederzeit wieder zu reproduzieren. Man brauchte dazu die Destillation nur in einem bis auf den für den dampffreien Raum angegebenen Manometerdruck evakuierten Gefäss mit der Steighöhenangabe entsprechenden Lage der Thermometerkugel zu destillieren, nötigenfalls nach einem Vorversuch mit einem ähnlichen Präparat, um alsbald brauchbare Temperaturangaben zu erhalten. Aus diesen Gründen habe ich mich auf Grund praktischer Erfahrung und nach reiflicher Überlegung entschlossen, in meinen Beiträgen zum Weylschen[1]) Handbuch über „Siedepunkt" und „Destillation" diese Bezeichnungsweise in möglichst vorsichtiger Fassung beizubehalten, also eine solche Siedepunktsangabe in der Form zu machen: Sp. 0 mm (A mm Steighöhe des Dampfes).

Wie weit im übrigen die Vergleichbarkeit der auf diese Weise gewonnenen Zahlen mit vor allem für praktische Zwecke ausreichender Genauigkeit geht, kann man aus den folgenden Zusammenstellungen von nach der Ramsay-Youngschen Siedepunktsbeziehung[2]) ausgeführten Rechnungen ersehen. Diese Regel lautet bekanntlich: Das Verhältnis der zum gleichen Druck gehörigen absoluten — von — 273° an gerech-

[1]) „Die Methoden der organischen Chemie" (Leipzig 1909) S. 224 ff.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 1, 250 (1887).

neten — Siedetemperaturen zweier chemisch verwandter Stoffe ist meist annähernd konstant oder andernfalls proportional der Siedepunktsdifferenz des einen der beiden Stoffe bei den beiden Drucken veränderlich, wobei es unterhalb 5000 mm einerlei ist, welchen von beiden Stoffen man wählt; also $R_1 = R + c\,(t_1 - t)$. R_1 und R sind dabei die Verhältnisse der Siedepunkte je bei gleichem Druck in absoluter Zählung, c eine Konstante und t_1 und t die Siedetemperaturen eines der beiden Stoffe bei diesen Drucken[1]).

Durch Tabelle 1 wird nun zunächst die Gültigkeit dieser Beziehung a. für einige gesättigte höhere Fettsäuren, b. für eine Anzahl Normalparaffine für Siedepunkte bei 100 und 15 mm Druck, die noch einigermassen präzise Druckangaben besitzen und auf jeden Fall vergleichbar sind, da sie in denselben Gefässen und mit gleichen Dampfhöhen bestimmt wurden, dargetan, wobei aber, wie sich durch einfache Umstellung aus der Ramsay-Youngschen Formel ergibt, die Siedepunkte je eines Stoffes bei 100 und 15 mm zusammengefasst wurden; Q ist dann also der Quotient aus den absoluten Siedetemperaturen je eines Stoffes bei 100 und 15 mm.

Tabelle 1.

	Formel	Siedepunkte bei 100 mm (absolut)	Siedepunkte bei 15 mm (absolut)	Quotient
a.	$C_{10}H_{20}O_2$	474·5	426·0	1·114
	$C_{12}H_{24}O_2$	500·5	449·0	1·115
	$C_{14}H_{28}O_2$	523·5	469·5	1·115
	$C_{16}H_{32}O_2$	544·5	488·0	1·116
	$C_{18}H_{36}O_2$	564·0	505·0	1·117
b.	C_9H_{20}	359·0	317·5	1·131
	$C_{10}H_{22}$	380·0	336·0	1·131
	$C_{11}H_{24}$	400·0	354·0	1·130
	$C_{12}H_{26}$	418·5	371·0	1·128
	$C_{13}H_{28}$	435·5	387·0	1·125
	$C_{14}H_{30}$	451·5	402·5	1·122
	$C_{15}H_{32}$	467·0	417·0	1·120
	$C_{16}H_{34}$	481·5	430·5	1·119
	$C_{17}H_{36}$	496·0	443·0	1·120
	$C_{18}H_{38}$	509·0	454·5	1·120
	$C_{19}H_{40}$	521·0	466·0	1·116

[1]) Es ist dabei von der Entscheidung der Frage nach dem Sättigungszustand der Dämpfe Abstand genommen worden, weil die Bedingung der adiabatischen Zustandsänderung dabei nicht mehr erfüllt gewesen ist; denn die Versuche sind in ungeschützten Gefässen angestellt worden, so dass reichlich Kondensat an den Gefässwänden vorhanden gewesen ist. Dadurch dürfte aber ein sicheres Vermeiden der Überhitzung des Dampfes möglich gewesen sein.

Tabelle 2 enthält sodann, nachdem die Gültigkeit dieser Beziehung an den Stoffen der Tabelle 1 dargetan ist, in daher weiter gestatteter Anwendung die entsprechenden Quotienten je aus den Siedepunkten bei 15 mm und 0 mm (65 mm Steighöhe des Dampfes), Tabelle 3 sodann ebensolche Berechnungen an einer grössern Zahl von sehr verschiedenen andern Stoffen, die ohne besondere Auswahl aus den Krafftschen Arbeiten der letzten 20 Jahre entnommen sind.

Tabelle 2.

Formel oder Name	Siedepunkte bei 15 mm (absolut)	Siedepunkte bei 0 mm (65 mm Steighöhe) (absolut)	Quotient
a. Ungesättigte einbasische Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$.			
$C_{22}H_{42}O_2$	—	—	—
Erukasäure	537·0	452·0	1·188
Brassidinsäure	538·0	453·0	1·188
b. Gesättigte zweibasische Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$.			
Korksäure $C_8H_{14}O_4$	503·0	452·0	1·182
Azelainsäure $C_9H_{16}O_4$	510·0	431·0	1·184
Sebazinsäure $C_{10}H_{18}O_4$	516·5	437·0	1·182
c. Gesättigte einbasische Säuren $C_nH_{2n}O_2$.			
Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$	449·0	374·0	1·201
Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$	469·5	394·0	1·192
Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$	488·0	411·0	1·187
Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$	505·0	427·5	1·181
d. Normalparaffine C_nH_{2n+2}.			
$C_{18}H_{38}$	454·5	371·0	1·225
$C_{19}H_{40}$	466·0	384·0	1·214
$C_{20}H_{42}$	478·0	394·0	1·213
$C_{21}H_{44}$	488·0	402·0	1·214
$C_{22}H_{46}$	497·5	409·5	1·215
$C_{23}H_{48}$	507·0	415·5	1·220
$C_{27}H_{56}$	543·0	445·5	1·220
$C_{31}H_{64}$	575·0	472·0	1·218
$C_{32}H_{66}$	583·0	478·0	1·220

Die mitgeteilten Zahlen zeigen wohl zur Genüge, dass die Brauchbarkeit der Krafftschen Arbeitsweise ohne exakte Angabe des Druckes in Millimetern dennoch Zahlen ergibt, die genau so brauchbar sind wie

Tabelle 3.

Name	Siedepunkt bei 15 mm (absolut)	Siedepunkt bei 0 mm (65 mm Steighöhe) (absolut)	Quotient
Hexadecylbenzol	503·0	409·5	1·228
Dimethylhexadecylbenzol	523·0	422·0	1·239
Trimethylhexadecylbenzol	531·0	427·5	1·242
Oktadecylbenzol	522·0	420·0	1·243
Pentadecylphenylketon	524·0	428·0	1·224
Pentadecylparatolylketon	535·0	433·0	1·236
Pentadecylparaxylylketon	542·0	437·0	1·240
Heptadecylparatolylketon	551·0	447·0	1·218
Sulfobenzid	503·0	413·0	1·191
$\alpha\alpha$-Dinaphtylsulfid	563·0	470·5	1·197
$\beta\beta$-Dinaphtylsulfid	568·5	474·5	1·198

die bei höhern Drucken; man muss naturgemäss dabei besonders in Tabelle 3 stets Gruppen chemisch zusammengehöriger Stoffe gesondert betrachten. Im übrigen ist natürlich, was ich absichtlich nicht getan habe, auf die bei Substanzen mit sehr verschiedenem Molargewicht verschiedengrossen Einflüsse gleicher Dampfschichten Rücksicht zu nehmen, was aber für nahestehende Stoffe nicht von Bedeutung ist. Wenn man schliesslich noch berücksichtigt, dass bei den hier vorliegenden Bedingungen es sich um Drucke von im allgemeinen einigen Zehntel Millimetern handelt, wo kleinen Druckänderungen grosse Temperaturschwankungen entsprechen, so fällt die Vergleichbarkeit der Druckbedingungen noch viel mehr ins Auge. Die diskutierte Arbeitsweise ist also im Hinblick auf die Schwierigkeit, direkt Drucke in den Dämpfen zu messen, sogar geradezu bewunderungswürdig genau; ob man aber gerade den Druck in Millimetern anzuführen vermag, ist für die Praxis ohne Belang, wenn man vergleichbare Druckbedingungen überhaupt nur herzustellen vermag. Die Steighöhenangaben genügen, wie ich auf ungenügender Vertrautheit mit der Literatur, geschweige denn den Dingen selbst, zurückzuführenden Ansichten gegenüber genugsam bewiesen zu haben glaube, dazu aber völlig[1]).

Wie ich im übrigen unten nachweisen werde, ist der erwähnte Einfluss des Druckes der strömenden Dämpfe auf die Flüssigkeitsoberfläche selbst noch bei 50 mm für die Temperatur- und Druckbestimmung

[1]) Dazu gehören z. B. die Äusserungen von Caldwell u. Hurtley (Journ. Chem. Soc. **95**, 853 [1909]), die von Krafftschen Werten abweichende Zahlen gefunden haben. Wie aber sofort zu erkennen ist, haben sie den wichtigen Umstand des Steighöheneinflusses nicht berücksichtigt. Denn ihre Zahlen stimmen mit den Krafftschen für möglichst kleine Dampfschichten, wie sie dieselben verwandt haben, sogar zum Teil sehr gut überein.

von erheblichem Einfluss, ein Umstand, der bisher bei Siedepunktsbestimmungen vor allem höher molekularer Substanzen unter geringern Drucken stets vernachlässigt worden ist; diese Tatsache erklärt sich im allgemeinen wohl daraus, dass genauere Untersuchungen nach der Siedemethode regelmässig fast nur an niedrigmolekularen Substanzen ausgeführt worden sind, wo diese Vernachlässigung in der Tat meist zulässig ist. Nach meinen Erfahrungen dürften jedoch manche Ungenauigkeiten bei Siedepunktsbestimmungen unter sogar höhern Drucken bei hochsiedenden Körpern auf mangelnde Berücksichtigung dieses Umstandes zurückzuführen sein. Diesen mir seit Jahren bereits bekannten Einfluss des Strömungsdruckes des Dampfes habe ich, ohne indessen damals bereits eine Erklärung für sein Zustandekommen geben zu wollen, unter anderm auch in den oben zitierten Kapiteln des Weylschen Handbuches betont.

Ohne indessen diese oft und eingehend beschriebenen und als völlig unvermeidlich bekannten Temperaturabnahmen in Dämpfen einer unter geringern Drucken verdampfenden, hochmolekularen Flüssigkeit in ihrer Bedeutung zu würdigen und auf ihre vor allem mit Rücksicht auf die Laboratoriumspraxis als einzig mögliche gewählte Bezeichnungsweise Rücksicht zu nehmen, versuchte vor einiger Zeit v. Rechenberg[1], auf Grund seiner Erfahrungen im technischen Betrieb erst noch den Nachweis zu führen, dass die als „Siedepunkte bei 0 mm“ angegebenen Temperaturen eigentlich etwas von dieser Bezeichnungsweise ganz Differentes bedeuteten. Damit bewies er aber nichts, was nicht bereits von Krafft selbst schon in seiner ersten Arbeit über diesen Gegenstand diskutiert worden wäre, ihm selbst freilich in mancher Beziehung wohl nicht ganz klar geworden war. Krafft hatte nämlich bereits hier auf Korrektheit der Bezeichnungsweise durch Angabe der Steighöhen unter eingehender Begründung der Verhältnisse Rücksicht genommen. Die mit Rücksicht auf die Entlastung eines von ihm verfassten, zugleich mit der neuen Auflage des bekannten Gildemeisterschen Handbuches erscheinenden Werkes über Theorie und Praxis der Gewinnung der ätherischen Öle von v. Rechenberg angestrebte Polemik wäre daher vielleicht besser vermieden worden.

v. Rechenberg wurde in seinen Angriffen auf die Krafftschen Arbeiten im übrigen anscheinend durch die Meinung bewogen, dass unter sehr geringen Manometerdrucken entwickelte Dämpfe bei freier Entwicklungsmöglichkeit keinen wesentlichen Druck auf die darunter

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **79**, 475 (1909); **80**, 547 (1909).

befindliche Flüssigkeit ausüben könnten, eine Annahme, die physikalisch natürlich als nicht zutreffend anzusehen ist, weil ein aus einer genau auf ihrem theoretischen Siedepunkt befindlichen Flüssigkeit aufsteigender Dampf als solcher nicht auch noch bereits mit beliebigen Mengen von Bewegungsenergie begabt ist. Unter theoretischem Siedepunkt verstehe ich dabei genau diejenige Temperatur, bei der die Flüssigkeit denselben Dampfdruck besitzt, wie er im mit Dampf oder Gas erfüllten Raum über ihr vorhanden ist, wobei aber hier keine nach irgend einer Richtung des Raumes bevorzugte Bewegung der Gesamtmasse des Dampfes oder Gases existieren darf.

Eine Erklärung für die beobachteten Temperatur- und Druckabnahmen glaubte er vielmehr in dem altbekannten, aber wohl aus Bequemlichkeit freilich immer noch nicht allgemein berücksichtigten Umstand zu finden, dass die gebräuchlichen Fraktionierkolben des chemischen Laboratoriums in der Tat viel zu enge Übergangsröhren besitzen, als dass sie den entwickelten Dampf ohne Drosselung und entsprechende Temperatur- und Druckerhöhung abzuleiten imstande wären [1]).

Eine solche Drosselung, die also zum Ausgleich der Reibungsverluste eines entsprechenden Druckgefälles bedarf, soll nach v. Rechenberg nun auch die Ursache der diskutierten Steighöhendifferenzen sein, selbst in ganz weiten Gefässen und bei nahezu unbegrenzter Entwicklungsmöglichkeit des Dampfes, Bedingungen, wie sie Krafft übrigens mit voller Überlegung bereits bei seinen grundlegenden Versuchen innehielt. Dabei übersah v. Rechenberg in erster Linie, dass das von ihm betonte, in den engen Fraktionierkolben allerdings alltägliche Drosselungsphänomen geradezu ausschliesslich in das enge Abflussrohr der Dämpfe zur Vorlage fällt, das gewöhnlich einen etwa

[1]) v. Rechenberg nimmt die Entdeckung dieser elementaren Fehlerquelle für sich in Anspruch, obwohl ihm von mir nachgewiesen wurde (Journ. f. prakt. Chemie [2] **80**, 449 (1909)], dass, abgesehen von gewiss wohl allen exakten Forschern (Ramsay, Young, Regnault, Landolt, Kahlbaum u. a.) auch ich diesem Fehler, z. B. in dem ihm nach seiner Arbeit bekannt gewesenen Weylschen Handbuch stets gebührende Rücksicht habe zuteil werden lassen. Ich lege Wert auf die nochmalige Konstatierung dieser Tatsache vor allem aus dem Grunde, weil in dem Aprilbericht der Firma Schimmel & Co. sich auf S. 159 wieder folgender Passus findet: „Wir haben im letzten Bericht über v. Rechenbergs Arbeit referiert, in der von ihm auf eine bisher nicht beobachtete Fehlerquelle bei Siedepunktbestimmungen unter vermindertem Druck aufmerksam gemacht wurde“, obwohl dem Referenten, wie aus der folgenden Seite des Berichtes zu entnehmen ist, meine gegenteiligen Nachweise vorgelegen haben.

15 bis 20fachen geringern Querschnitt als der Kolbenhals besitzt und daher an den Drosselungen geradezu allein die Schuld trägt, mit dem im Kolbenhals selbst gemessenen Temperaturdifferenzen also nichts zu tun hat. Da er also bei seinen Destillationen lediglich dies Gesamtdruckgefälle im Übergangsrohr durch Vergleichen zweier an Kolbenhals und Vorlage angebrachter Manometer mass, so waren seine Versuche, die Temperaturdifferenzen im Kolbenhals selbst zu erklären, ein logischer Missgriff. Spezielle Versuche anzustellen, diese Temperaturdifferenzen als durch Reibung bedingt nachzuweisen, etwa durch direkte Messung derselben bei verschiedenen Destillationsgeschwindigkeiten an verschiedenen im Kolbenhals selbst angebrachten Thermometern, hatte er infolgedessen leider nicht angestellt. Er wäre nämlich zu ganz andern Resultaten gekommen, wenn er in dieser Weise etwa methodischer vorgegangen wäre. Er hätte dann nämlich finden müssen, dass diese Differenzen sich unter keinen Umständen vermeiden lassen, auch dann nicht, wenn man seiner weitern Forderung gemäss jede Kondensation ausschliesst oder sogar seine Siedegefässe völlig in ein Heizbad eintaucht, also geradezu mit überhitztem Dampf arbeitet. — Wozu er diese letztere Arbeitsweise sonst vorgeschlagen hätte, wenn nicht, um die von ihm als unvermeidlich angezweifelten Temperaturdifferenzen gerade dadurch zu vermeiden, ist aus seiner Publikation nicht zu erkennen.

Die soeben angedeuteten Vermutungen v. Rechenbergs und eine dadurch hervorgerufene Auseinandersetzung veranlassen mich, im folgenden über einige Versuche zu berichten, die ich gelegentlich im Lauf der letzten drei Jahre angestellt habe und jetzt noch verfolge, um die interessanten Verhältnisse bei der Vakuumdestillation in verschiedener Hinsicht weiter aufzuklären. Die Ansicht, zu der diese Versuche notwendigerweise führen, ist von den an sich unvollkommen begründeten Vermutungen v. Rechenbergs sehr verschieden.

Das Zustandekommen der bedeutenden Temperatur- und Druckabnahmen, die sich am ausgeprägtesten bei Dämpfen unter sehr kleinen Anfangsdrucken verdampfter Flüssigkeiten vor allem von hohem Molekulargewicht zeigen, beruht auf dem Zusammenwirken mehrerer Faktoren, die zwar bei Siedepunktsbestimmungen besonders niedrigmolarer Körper unter höhern Drucken neben diesen nur wenig in Betracht kommen und sich zudem durch geeignete Kunstgriffe praktisch nahezu völlig eliminieren lassen. Wenn man jedoch zu kleinern Drucken und Substanzen von höherm Molargewicht übergeht, so nehmen diese Faktoren ständig an Grösse zu. Ihre Einflüsse können dabei schliesslich eine

solche Grösse erlangen, dass sie bei fast völliger Entfernung des Druckes vor Beginn der Destillation nach Einleitung derselben durch Erhitzen der Substanz diesem minimalen Anfangsdruck bei weitem überlegen werden, somit also geradezu allein den Verdampfungsverlauf, d. h. die Druck und Temperaturbedingungen der destillierenden Substanz — bestimmen. Mit diesem äussersten Grenzfall hat man es bei den bekannten, von F. Krafft entdeckten Erscheinungen bei Hochvakuumdestillationen zu tun.

Natürlich erklärt es sich aus dem Umstand, dass die physikalisch interessierten Kreise nicht oft in die Lage kommen werden, sich einer mit sämtlichen Kautelen ausgeführten Hochvakuumdestillation zu bedienen, zur Genüge, dass die dabei auftretenden Erscheinungen ihren verschiedenen Ursachen nach noch keiner zusammenfassenden Bearbeitung unterzogen worden sind. Es sind allerdings die einzelnen Ursachen der Erscheinungen einzeln oder von andern Gesichtspunkten aus oft genug diskutiert worden, so dass es sich dabei um fast durchweg bekannte Dinge handelt; allein es fehlt immerhin an einer genauern experimentellen Feststellung gerade der Phänomene, die unter Umständen bei ihrem möglichst ungehindertem Zusammenwirken entstehen können, so dass ich versuchen möchte, zur Lösung der diskutierten Probleme im folgenden einiges neue experimentelle Material beizubringen, das übrigens zum Teil auch für die Praxis des Chemikers nicht ohne Wert sein könnte.

Einem Drosselungsvorgang verdanken zunächst diese Erscheinungen im Gegensatz zu v. Rechenbergs Ansicht im Prinzip ihre Entstehung nicht. Zwar lässt sich, da über die Reibung verdünnter hochmolarer Dämpfe in weiten Röhren — es handelt sich bei meinen Versuchen stets um zylindrische Siedegefässe von 3·5—4·5 cm Weite — nichts bekannt ist und sich aus denselben Ursachen, denen die diskutierten Druck- und Temperaturdifferenzen ihr Zustandekommen verdanken, darüber auf direktem Wege schwer ein Urteil wird gewinnen lassen, so lässt sich diese Frage von vornherein nicht ohne weiteres entscheiden. Indessen lassen die unten z. B. auf S. 108 ff. reproduzierten Versuche dennoch mit voller Sicherheit erkennen, dass die Reibung der Dämpfe an den Rohrwandungen als Erklärungsprinzip auszuschliessen ist. Denn selbt wenn man, wie man es bei elektrischer Innenheizung mit Sicherheit auszuführen vermag, die Dampfgeschwindigkeit durch Vergrösserung der zugeführten Heizenergie auf mehrfache Beträge steigert, so zeigen trotzdem die Temperaturdifferenzen eine sich in weiten Grenzen bewegende Unabhängigkeit von der Dampfgeschwindigkeit, so dass also

die Reibung der Dämpfe, die sich etwa proportional der Dampfgeschwindigkeit ändern müsste, als ihre Ursache auszuschliessen ist. Die Temperaturdifferenzen nehmen vielmehr bei schwacher Heizung mit einer Verstärkung derselben sogar anfangs zunächst etwas ab, um auch dann erst, wenn man in die unmittelbare Nähe der Kühlzone kommt, nahezu plötzlich wieder anzuwachsen. Es sei dabei von vornherein betont, dass sich dieser Gesamtverlauf der Erscheinungen bei den verschiedensten Substanzen, die sowohl durch auf genau definierter äusserer Temperatur gehaltene Dampfmäntel, als auch durch Dewarsche Gefässe vor jeder Abkühlung geschützt wurden, stets ausnahmslos wiederholt haben, einerlei, ob die Temperaturmessungen durch Thermometer oder Thermoelemente vorgenommen wurden, oder ob die Aussentemperaturen niedriger, höher oder im Mittel gleich der Innentemperatur waren. Die Temperaturdifferenzen haben sich also im weitesten Umfange als unvermeidlich nachweisen lassen.

Es handelt sich bei diesen Temperatur- und Druckdifferenzen infolgedessen um ganz andersartige Erscheinungen, als wie sie dann auftreten, wenn man in einem gewöhnlichen Fraktionierkolben mit engem Dampfrohr eine Destillation vornimmt. Da hier in dem engen Dampfrohr tatsächlich eine Drosselung des Dampfes stattfindet, so wird man an zwei am Kolbenhals und hinter der Vorlage angebrachten Manometern bei verschiedenen Dampfgeschwindigkeiten diesen proportionalen Druckdifferenzen beobachten. —

Für das Zustandekommen der diskutierten Temperatur und Druckdifferenzen an Dämpfen, die unter geringen Anfangsdrucken entwickelt werden, ist es zunächst von wesentlicher Bedeutung, dass sich die Form des Verdampfungs- und Siedevorganges mit abnehmenden Drucken in charakteristischer Weise verändert. Bekanntlich erfolgt das gewöhnliche Sieden unter Blasenbildung bei geringern Drucken viel schwieriger und unregelmässiger als unter Normaldruck und verschwindet bei ganz kleinen Drucken sogar gewöhnlich ganz. Dementsprechend gelingt es bei reinen und von flüchtigen Beimengungen freien Substanzen meist überhaupt nicht, nach vorherigem Evakuieren auf ganz kleine Drucke durch blosses Erhitzen das Siedephänomen zu erhalten. Daran ändert sich selbst dann nichts, wenn man bei den hierzu erforderlichen einigermassen hochmolekularen Flüssigkeiten elektrische Innenheizung anwendet, solange nicht z. B. durch übermässige Stromzufuhr zu der heizenden Platinspirale eine Zersetzung der Substanz unter Bildung leichtflüchtiger Produkte hervorgerufen wird. Infolgedessen findet die Dampfentwicklung bei einer Destillation unter sehr geringen Drucken,

nachdem vorher sämtliche in der Flüssigkeit vorhandene Gase durch vorsichtiges Erhitzen und dauerndes Evakuieren ausgetrieben sind, nur noch an der völlig ruhig daliegenden Flüssigkeitsoberfläche statt. Da also die Siedeblasen, die bei stärkerer Heizung trotz beschränkter Fläche sonst eine erhöhte Dampfentwicklung ermöglichen, fehlen, so ist die Verdampfung also an sich schon eine beschränkte. Obzwar sich dann, wie man am raschern Ansammeln des Destillates bemerkt, bei erhöhter Heizung die Verdampfung ebenfalls steigert, so wird mit zunehmender Heizstärke die Flüssigkeit doch immer weniger imstande sein, die zugeführte Wärmeenergie wegen ihrer nur beschränkten Verdampfungsfläche durch verstärkte Verdampfung in gleichem Masse abzugeben. Sie wird sich also überhitzen müssen. In der Tat zeigt das Experiment, dass dies bei Flüssigkeiten, die man unter geringen Manometerdrucken erhitzt, stets der Fall ist, und zwar in unerwartet hohem Masse und sogar mit absoluter Unvermeidlichkeit[1]).

Dass das Fehlen von Dampfblasen unter diesen Umständen stets eine sicher anzutreffende Erscheinung ist, erklärt sich leicht. Einmal ist es, abgesehen vom bei geringen Manometerdrucken natürlich ganz bedeutend ins Gewicht fallenden hydrostatischen Druck, die ausserordentlich hohe Kohärenz gasfreier Flüssigkeiten, die diese Erscheinung verursacht. Denn die im Moment des Entstehens ausserordentlich kleinen Dampfblasen besitzen wegen ihres entsprechend kleinen Krümmungsradius eine ganz bedeutende Oberflächenspannung, die einer Dampfbildung durch ihre Oberfläche und ihrem ersten Anwachsen daher einen sehr viel bedeutendern Druck entgegenzusetzen vermag, als über der Flüssigkeitsoberfläche an sich bereits vorhanden ist. Diese als Binnendruck bezeichnete Druckgrösse ist es also, die dem Zustandekommen von Dampfblasen in gasfreien Flüssigkeiten entgegenwirkt und daher selbst noch bei Atmosphärendruck als Siedeverzüge bekannte Überhitzungen zu bewirken vermag.

Am günstigsten liegen die Bedingungen für eine solche Überhitzung natürlich bei einer Hochvakuumdestillation; denn hier ist die Bedingung der Gasfreiheit abgesehen vom Anfangsstadium des Austreibens der Gase durch Erhitzen ohne weiteres erfüllt.

Ein zweites Moment, das für das Fehlen von Dampfblasenbildung sowie auch sonst noch hier von wesentlicher Bedeutung ist, liegt in der verschieden grossen Änderung des Dampfdruckes einer

[1]) Derartige Beobachtungen finden sich z. B. schon in Kahlbaums Dampfspannkraftmessungen, ohne dass Kahlbaum jedoch zu ihrer richtigen Deutung gelangt wäre.

Substanz bei gleicher Temperaturänderung unter verschieden grossen Drucken. Denn bei verschieden weit vom Normaldruck entfernten Drucken bewirken gleiche Temperaturerhöhungen sehr verschiedene Änderungen der Dampfspannungen. So entspricht beispielsweise einer Temperaturänderung von 1° bei Normaldruck etwa eine Druckänderung von 20—30 mm, bei 15 mm nur von 1 mm, bei 7 mm von 2—3 mm; aber zur Erhöhung des Druckes von 0·01 auf 1 mm ist eine Temperaturänderung von fast 100° erforderlich. In letzterm Falle ist also — und das ist von grösster Bedeutung — die Drucksteigerung für 1° Temperaturänderung 2500 mal so klein wie bei Normaldruck, so dass einer Überhitzung eines Körpers über seinen bei etwa 0·01 mm angenommenen theoretischen Siedepunkt (S. 74) von ca. 100° erst etwa 1 mm Dampfdruckerhöhung bewirkt. So ist dementsprechend der Dampfdruck des Quecksilbers bei 50° etwa 0·01 mm und wächst erst bei ca. 130° bis auf 1 mm an, ein Verhalten, das also allgemein und in Zusammenhang mit den bei einer Hochvakuumdestillation am vollständigsten erfüllten Bedingungen der Gasfreiheit und des alleinigen Verdampfens durch die Oberfläche die bei direkter Heizung unfehlbar bewirkte Überhitzung einer Substanz über ihren theoretischen Siedepunkt erklärt.

Zu erwarten ist aus denselben Gründen, dass auch noch bei Drucken von etwa 20 mm, wo einer Änderung der Temperatur von 1° eine Druckänderung von 1 mm entspricht, ebenfalls deutliche Überhitzungen von einigen Graden möglich und in merklichem Grade überhaupt vor allem bei hochmolekularen Substanzen nicht zu vermeiden sein werden, während die entsprechende Erscheinung bei Normaldruck nur unter ganz besondern Vorsichtsmassregeln Werte von mehrern Graden annehmen kann, bei lebhaftem Sieden jedoch fast unmerklich wird. Denn der Dampf ermöglicht hier infolge seiner bereits an sich leichtern Entwicklung infolge seiner relativ grossen Dichte eine bedeutend schnellere Abgabe der Heizenergie als bei geringen Drucken.

Es sei übrigens noch erwähnt, dass es gelegentlich sehr gut gelingt, bei Anwendung eines vorsichtig regulierten Metallheizbades seine Substanzen bei 10—20 mm Druck ohne eigentliches Sieden und ohne Anwendung der üblichen Kapillare zu destillieren, wobei ein Thermometer ungefähr dieselben Temperaturen zeigt wie bei regelrechtem Übersieden. Derartige Beobachtungen wurden mir auch privatim von anderer Seite mitgeteilt.

Der aus einer auf die geschilderte Weise über ihren Siedepunkt erhitzten Substanz aufsteigende Dampf besitzt naturgemäss im Moment des Austretens aus der Flüssigkeitsoberfläche eine höhere Temperatur, also

auch einen höhern Druck als im noch dampffreien, mit ihm in freier Kommunikation stehenden Raum manometrisch angegeben wird. Er wird sich infolgedessen unter Abkühlung so lange entspannen, bis er die Temperatur- und Druckbedingungen seines durch den im dampffreien Raum beobachteten Druck definierten „theoretischen“ Siedepunktes besitzt. Eine selbstverständliche Hauptbedingung dafür ist natürlich, dass bei einem entsprechenden Destillationsvorgang der Dampf nicht auch noch der direkten Einwirkung der Badhitze ausgesetzt wird, eine selbstverständliche Bedingung, die ich deswegen ausdrücklich erwähnen muss, weil sie von verschiedenen Seiten bei derartigen Versuchen nicht innegehalten worden ist[1]. — Infolge der anfänglichen Überhitzung des Dampfes wird sich im übrigen von der Oberfläche der Flüssigkeit an ein Druck- und Temperaturgefälle in den Dampf hinein erstrecken, dessen Verlauf von den speziellen Diffusionsbedingungen abhängig sein muss.

Es ist für ein solches Druck- und Temperaturgefälle aber noch eine weitere Ursache vorhanden, die man von der erstern ohne weiteres nicht zu trennen vermag. Da man es ja durch Variierung der Heizstärke ohne weiters in der Hand hat, die Stärke der Dampfentwicklung und damit die Strömungsgeschwindigkeit desselben in weiten Grenzen zu variieren, so wird dadurch also je nach der in der Zeiteinheit verdampften Substanzmenge noch eine gewisse variable Menge von Bewegungsenergie geliefert werden müssen, die die mit mehr oder weniger grosser Geschwindigkeit fortbewegte Masse des Dampfes mit sich führt.

Diese höhere Bewegungsenergie des Dampfes setzt natürlich eine Energiequelle voraus; und da eine durch Heizung bewirkte Verdampfung an sich bereits eine durch Verbrauch von Wärmeenergie charakterisierte Arbeitsleistung ist, die sich zwischen flüssiger und gasförmiger Phase vollzieht, so ist dafür bereits an sich ein wenn auch gewöhnlich sehr kleines Temperaturgefälle erforderlich. Es wäre natürlich durchaus nicht richtig, in diesen Fällen das zwischen Heizquelle und Dampf stets vorhandene Temperaturgefälle als das fragliche anzusehen, denn in letzter Linie stellt doch immer die Flüssigkeit selbst das Wärmereservoir vor, aus dem der Dampf seine Verdampfungswärme entnimmt. Immerhin setzt aber ein solches Temperaturgefälle in letzter Hinsicht schliesslich doch voraus, dass ein eben solches zwischen flüssiger Phase und Umgebung, also hier der Heizquelle, bestehe, solange es sich eben um den vorliegenden Destillationsfällen analoge Vorgänge handelt. Bei einer Verdampfung bei **konstanter** Temperatur, die hierbei dagegen nur als

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **79**, 491 (1909); **Anschütz**, Dest. unter verm. Druck. Bonn 1895.

idealer Grenzfall anzusehen wäre, sind die Verhältnisse natürlich unter Umständen etwas andere, da sich eine Flüssigkeit durch Verdampfung sogar abkühlen kann, zumal wenn durch Luftströmungen eine Verdampfung infolge Erleichterung der Diffusion des entstehenden Dampfes beschleunigt wird.

Vorausgesetzt also, der strömende Dampf erlitte durch Reibung an engen Gefässen, also Drosselung, keinen Energieverlust, den er ebenfalls durch ein entsprechendes Druckgefälle kompensieren müsste, so würde abgesehen von einem durch Überhitzung wegen beschränkter Dampfabgabe der Flüssigkeit hervorgerufenen Druckgefälle also noch weiter ein solches bestehen, welches dem Dampf die zu seiner genügend schnellen Fortpflanzung nötige Geschwindigkeit zu erteilen hätte, ihn also mit erhöhter Bewegungsenergie versehen würde. So haben z. B. vor Jahren Ramsay und Young[1]) bei ihren bekannten Untersuchungen über Gleichheit von dynamischer und statischer Dampfspannungsmethode ebenfalls darauf hingewiesen, dass bei dynamischer Verdampfung eines festen Stoffes an dessen Oberfläche ein Drucküberschuss vorhanden sein müsse, der die genügend schnelle Fortschaffung des entwickelten Dampfes von der Oberfläche ermöglichte. Freilich haben sie anscheinend nur Andeutungen eines solchen gefunden durch die Tendenz ihrer Zahlen, bei der dynamischen Methode um einen geringen Betrag höher auszufallen als bei Anwendung der statischen, wobei noch zu bedenken ist, dass sie für die Fortschaffung des Dampfes zumal bei Untersuchungen fester Körper insofern besonders günstige Bedingungen wählen konnten, dass sie die verdampfenden festen Körper frei aufzuhängen vermochten, eine Ausbreitung des Dampfes infolgedessen nach allen Seiten stattfand. So günstige Bedingungen liegen bei einer zu destillierenden Flüssigkeit natürlich nicht vor.

Der Verlauf eines aus diesen Anlässen entstehenden Druckgefälles wird naturgemäss durch die Diffusionsverhältnisse festgelegt. Zwar sind über die Diffusionskoeffizienten hochmolekularer Körper bei geringsten Drucken Daten nicht bekannt. Wenn man jedoch bedenkt, dass z. B. diejenige Menge Substanz, die bei freier Diffusion eines etwa unter 0·001 mm stehenden Dampfes eines hochmolekularen Paraffines in ein Gas von gleichem Druck selbst im Anfangsstadium, solange also noch die Partialdruckdifferenzen an einer bestimmten Stelle gross sind, in der Zeiteinheit durch einen bestimmten Querschnitt transportiert wird, nur minimal sein kann, so leuchtet ohne weiters ein, dass man, sowie man nunmehr etwa aus einer unter dem Dampf liegenden Flüssigkeit

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 241 (1887).

durch Heizung Dampf nachentwickelt, alsbald beliebig viel grössere Dampfmengen abgeben kann, als den freien Diffusionsbeträgen entsprechen würde. Die Folge muss natürlich ein durch die nunmehr grössere Strömungsgeschwindigkeit bedingtes Druckgefälle sein, dessen Betrag umso grösser sein wird, je langsamer an sich eine freie Diffusion stattfinden würde, also je grösser z. B. das Molargewicht der behandelten Substanzen ist.

Da nun oben bereits darauf hingewiesen wurde, dass bei diesen kleinen Drucken, um die es sich bei der Hochvakuumdestillation handelt, kleinen Druckänderungen bereits grössere Temperaturschwankungen entsprechen, so ist es nicht erstaunlich, dass merkliche Temperaturdifferenzen in den hierbei erzeugten Dämpfen völlig unvermeidlich sein werden, deren Beträge in möglichster Unabhängigkeit von Nebeneinflüssen festzustellen ich mich bemüht habe, während die Grundlagen für eine Berechnung derselben aus den Diffusionskoeffizienten eine Aufgabe bleibt, der ich mich augenblicklich widme.

Aus den oben eingehender geschilderten Verhältnissen über gegenseitige Abhängigkeit von Temperatur- und Dampfdruck lässt sich im übrigen entnehmen, dass diese unvermeidlichen Druck- und Temperaturdifferenzen um so weniger ins Gewicht fallen werden, je grösser die Gesamtdrucke sind, bei denen man destilliert, und natürlich ebenfalls, je kleiner das Molargewicht der behandelten Substanzen wird, da dann an sich schon eine schnellere Diffusion stattzufinden pflegt. Bei Normaldruck, wo die einer geringen Druckänderung entsprechende Temperaturschwankung nur klein ist, werden dementsprechend besonders bei leichtsiedenden Substanzen diese Erscheinungen praktisch in Wegfall kommen, obwohl in ihrer gelegentlich unzulässigen Vernachlässigung eine Erklärung für manche Differenzen besonders bei Siedepunktsbestimmungen hochmolarer Substanzen zu finden sein wird.

Diese Verhältnisse würden es übrigens auch erklären, dass eine plötzlich in einen Raum von sehr kleinem Druck gebrachte Substanz sich nicht alsbald explosionsartig in Dampf umzuwandeln braucht, wie man wohl gelegentlich zu glauben scheint; vielmehr würde sie sich, wenn sie nicht an sich gar zu grosse Dampfspannung bei ihrer augenblicklichen Temperatur besitzt, mit einer schützenden Dampfhülle von relativ grossem Druckgefälle umgeben können.

Von wesentlicher Bedeutung für den Verlauf der besprochenen Erscheinungen ist übrigens noch ein besonderer Umstand. Gerade bei der Hochvakuumdestillation, wo es sich um ganz kleine Anfangsdrucke von etwa 0·01 mm und kleiner handelt, wird das wegen dieser geringen Drucke an sich grosse, einer kleinen Substanzmenge entsprechende

Dampfvolumen, das also zur Erzielung brauchbarer Destillatmengen bedeutende Dampfgeschwindigkeiten selbst in weiten Röhren voraussetzen würde, durch geringe Druckerhöhungen gewöhnlich um mehrere Zehnerpotenzen verkleinert, so dass also durch diesen Vorgang eine praktisch realisierbare Destillation ohne zu grosse Strömungsgeschwindigkeiten ausreichend garantiert wird. — Wollte man dagegen, wie es v. Rechenberg unternimmt, Überschlagsrechnungen mit derartig immensen Dampfvolumen, wie sie den allerdings sehr kleinen Anfangsdrucken entsprechen, anstellen, so beginge man infolgedessen einen logischen Fehler, den ich nicht weiter zu diskutieren brauche. Seine Versuche, auf diese Weise die Hochvakuumdestillation durch Konstruierung ungeheurer Dampfgeschwindigkeiten zu diskreditieren, sind daher tatsächlich nicht genügend begründet. Die nach seiner experimentell nicht ausreichend gestützten Meinung auf groben experimentellen Fehlern beruhenden Temperatur- und Druckgefälle würden vielmehr auch in einer Dampfhülle zu finden sein, die sich um einer in einem luftleeren Raum zum Verdampfen gebrachten Flüssigkeitsmasse von kugelförmiger Gestalt ausbilden würde, wo also der Dampf überhaupt keine Gelegenheit hätte, sich an Gefässwandungen irgendwelcher Art durch Reibung aufzudrosseln. Da sie im übrigen von anderer Grössenordnung sind, als im dampffreien Raum manometrisch festgelegt wird, so können sie den Verdampfungsverlauf nahe der Flüssigkeit geradezu allein bestimmen. Der im dampffreien Raum vorhandene Druck darf in diesem Falle also, wie es Krafft mit voller Überlegung getan hat, direkt gleich Null gesetzt werden, solange eine Angabe für die Grösse oder den Einfluss des eigentlichen Dampfdruckes überhaupt nur vorhanden ist. Demgemäss hat Krafft aber weiter gefordert, man müsste unter allen Umständen stets die Höhe der Dampfsäule angeben, unter der sich die Kugel des Thermometers bei dem Versuch befunden habe; er ist also völlig korrekt und den Umständen angemessen vorgegangen.

Methodisches.

Da über die Abhängigkeit der diskutierten Erscheinungen unter sehr geringen Drucken von äussern Bedingungen nur wenige gelegentliche Versuche von Krafft angestellt worden sind, so schien es mir in erster Linie von Wichtigkeit zu sein, den Einfluss der Aussentemperatur systematisch unter zunächst solchen Bedingungen zu untersuchen, die für die praktischen Laboratoriumszwecke hauptsächlich in Betracht kommen werden. Sodann waren die Temperaturabnahmen für eine theoretische Erörterung der Erscheinungen durch präzisere thermoelektrische Messungen in möglichst unbeeinflusster Form ihrem ganzen Ver-

lauf nach zu ermitteln. Dabei sollte zugleich festgestellt werden, inwieweit infolge Veränderung der Dampfgeschwindigkeit durch Variation der Heizstärke Reibungseinflüsse des Dampfes als Ursache der Temperaturdifferenzen in Frage kommen konnten.

Da mir schliesslich seit langem aus der Laboratoriumspraxis bekannt war, dass ähnliche, wenn auch nicht so grosse Temperaturdifferenzen selbst noch bei Drucken von 50 mm bei den üblichen Destillationen an der Wasserluftpumpe für die richtige Temperaturbestimmung von Wichtigkeit sind, so wurden auch darüber gelegentlich Ermittelungen angestellt.

Versuche anderer Art, die bezwecken, auf direktem Wege ein Urteil über die Diffusionsverhältnisse solcher hochmolekularen Dämpfe zu erhalten, sind in Angriff genommen. Vorläufig soll über die dem Temperaturverlauf der Erscheinungen gewidmeten Versuche Bericht erstattet werden.

Dem Erfordernis möglichster Reibungsfreiheit wurde bei meinen Versuchen durch weite zylindrische Gefässe zu genügen versucht. Wie die Untersuchung der Abhängigkeit der Temperaturdifferenzen von der Verdampfungsstärke ergab, erfüllten die konstruierten Apparate diese Bedingung von vornherein genügend.

Es war sodann auf Ausschaltung der Kondensation durch äussere Abkühlung Bedacht zu nehmen. Da aber gleichzeitig auch die Abhängigkeit von der Aussentemperatur in Rechnung gezogen werden sollte, so wurden meistens an Stelle der als einfachste Massregel in Betracht kommenden Verwendung von Dewarschen Gefässen, die bei den thermoelektrischen Messungen verwandt wurden, die Verdampfungsgefässe entweder mit einem direkt angeschmolzenen einfachen oder überschiebbaren Doppelmantel versehen (Fig. 1 u. 2a), in denen durch Variierung des Drucks mittels siedender Flüssigkeiten beliebige Aussentemperaturen erzielt werden konnten. Die ganze Apparatur wurde dabei zunächst gegen Abkühlung von aussen noch durch einen Luftmantel (vgl. Fig. 2 *L*), gegen aufsteigende Flammengase der Mantelheizung durch eine Asbestplatte geschützt, die nur den untersten, von Heizflüssigkeit erfüllten Teil des Mantels für die Heizung freiliess. Die Heizung der zu untersuchenden Substanz wurde sodann auf elektrischem Wege durch eine in den Boden eingeschmolzene Platinspirale besorgt, weil auf diese Weise am besten für genau kontrollierbare Wärmezufuhr gesorgt schien. Da auch bei dieser Art der Heizung erwartungsgemäss eine Dampfblasenbildung nicht zu beobachten war und also auch durch eine lokale Überhitzung nicht erst geradezu

erleichtert zu werden brauchte, so wurden, um nicht durch zu hohe Temperaturen einer sehr dünnen Spirale die Substanzen unnötig zu beanspruchen, dickere Spiralen als in den neuern Beckmannschen Siedeapparaten gebräuchlich, von 0,2—0,3 mm dickem Platindraht und etwa 50—75 cm Drahtlänge angewandt. Dadurch wurde mit mässigen Strom-

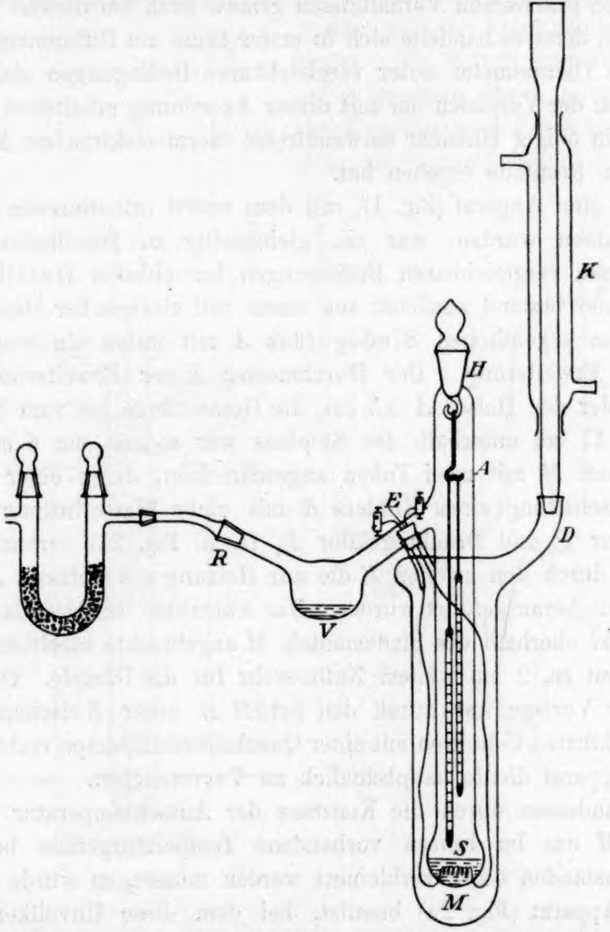


Fig. 1.

stärken regelmässig genügende Heizung erzielt. Die Temperaturen an verschiedenen Stellen der Dampfsäulen wurden sodann im Hinblick auf die Verhältnisse des Laboratoriums durch kleine in 0,2° geteilte abgekürzte Geisslersche Thermometer ermittelt. Befestigt wurden dieselben mittels dünner Drähte an dem Haken des in das eigentliche Siedegefäss eingeschliffenen Glasstopfens (Fig. 1 bei *H*). Wenn

zwar auch diese Messungsweise der Temperaturen nicht als ganz einwandfrei angesehen werden kann, da einesteils durch die an den Thermometern herablaufende kondensierte und daher etwas kältere Flüssigkeit, andererseits durch infolge ihrer Anwesenheit möglicherweise erzeugte Strömungsstörungen im Dampf Fehler entstehen konnten, so wurde den praktischen Verhältnissen gemäss doch bei diesem Verfahren geblieben, denn es handelte sich in erster Linie um Differenzmessungen, wo beide Thermometer unter vergleichbaren Bedingungen standen, wie denn auch der Vergleich der mit dieser Anordnung erhaltenen Resultate mit den in obiger Hinsicht einwandfreien thermoelektrischen Messungen identische Resultate ergeben hat.

Der eine Apparat (Fig. 1), mit dem zuerst orientierende Versuche vorgenommen wurden, war ein gleichzeitig zu Destillationszwecken unter genau vergleichbaren Bedingungen brauchbares Destillationsgefäss und bestand zunächst aus einem mit elektrischer Heizspirale S versehenen eigentlichen Siedegefäss A mit unten ein wenig kugelförmiger Erweiterung. Der Durchmesser dieser Erweiterung betrug 4,5 cm, der des Halses A 3,5 cm, die Gesamtlänge bis zum Stopfen H 32 cm. 11 cm unterhalb des Stopfens war sodann ein 6 cm weiter Siedemantel M mit zwei Tuben angeschmolzen, deren einer D unter Zwischenschaltung eines Kühlers K mit einer Wasserluftpumpe nebst Manometer P und Druckregulator R_1 (s. u. Fig. 2a) verbunden war, während durch den zweiten E die zur Heizung des Gefässes A führenden Drähte herausgeführt wurden. Zur Aufnahme des Destillates diente eine direkt oberhalb des Siedemantels M angebrachte säbelförmige Vorlage V mit ca. 2 cm weitem Zuflussrohr für die Dämpfe. Das andere Ende der Vorlage war durch den Schliff R unter Zwischenschaltung von abkühlbaren U-Röhren mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden. — Dieser Apparat diente hauptsächlich zu Vorversuchen.

Da indessen durch die Konstanz der Aussentemperatur im Heizmantel M das im Innern vorhandene Temperaturgefälle beeinflusst, unter Umständen sogar verkleinert werden musste, so wurde noch ein zweiter Apparat (Fig. 2a) benutzt, bei dem diese Unvollkommenheit durch einen im Siedegefäss A befindlichen weitern Mantel B zur Aufnahme der Thermometer möglichst vermieden wurde. Hierdurch entstand eine ausgleichende Zwischenschicht Z des Dampfes derselben Substanz, die bereits etwa das richtige Temperaturgefälle besitzen musste und daher das im Innern des Mantels B befindliche nicht wesentlich verändern konnte. Dieser Apparat war ferner als Rückflussapparat konstruiert und liess infolgedessen eine beliebige zeitliche Ausdehnung

der Versuche zu, was beim ersten absichtlich als Destillationsapparat eingerichteten nicht möglich war. — Das eigentliche Siedegefäss A besass hier eine Länge von 40 cm, war zylindrisch und 3,5 cm weit und konnte durch ein an drei Häkchen aufhängbares oben und unten offenes Glasrohr B von 2,5 cm Weite und sehr geringer Wandstärke in zwei konzentrische Räume geteilt werden. Das Rohr B reichte bis auf etwa 5 mm an die Flüssigkeitsoberfläche heran. Die Befestigung der Thermometer geschah durch dünne Drähte; ihre Kugeln wurden durch äusserst feine Aluminiumspiralfedern in der Mitte des

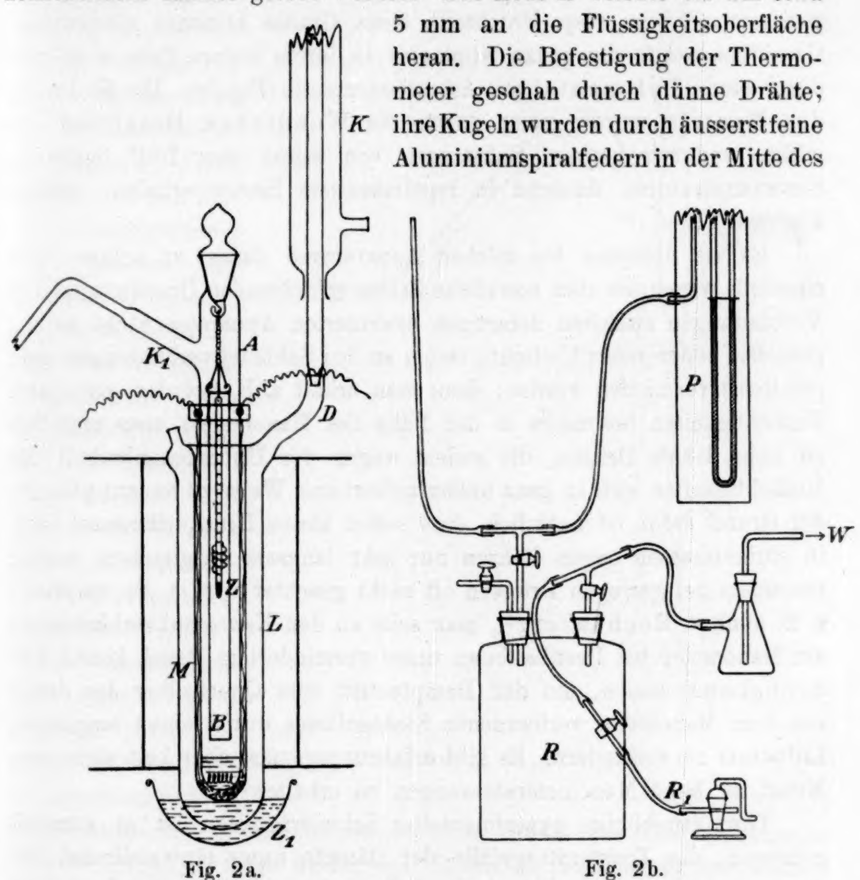


Fig. 2a. Fig. 2b.

Rohres B festgehalten. Das Siederohr war sodann noch durch einen eben unterhalb des Schliffes angebrachten 2 cm weiten Luftkühler K_1 — der freilich nicht nötig war, wie sich nachher herausstellte, an die Quecksilberpumpe angeschlossen. — Über das Siederohr A wurde noch ein doppelwandiger mit 2 Tuben versehener Heizmantel M von 6 cm Weite und 30 cm Höhe geschoben, der seinerseits durch einen Kühler K für die siedende Heizflüssigkeit mit einem Wasserluftpumpensystem (Fig. 2b)

verbunden war. Ein grösseres Vakuumreservoir in Gestalt einer Woulffschen Flasche R, deren Tuben je ein Hahn-T-Stück trugen, und an die Druckregulator R_1 und Wasserluftpumpen bei W einerseits, Siedemantel M und Manometer P andererseits angeschlossen waren, ermöglichte es, durch teilweises Öffnen der Präzisionshähne R_1 den Druck über der im Mantel siedenden Flüssigkeit und damit deren Temperatur bis auf wenigstens 1 mm, resp. Bruchteile eines Grades konstant einzustellen. Geschützt wurde die ganze Apparatur in ihrem untern Teile wiederum durch einen Luftmantel mit Asbestbodenplatte (Fig 2c). Die Heizung des Mantels wurde meist durch ein Woodsches Metallbad bewirkt, wodurch bequem Substanzen von selbst über 200° liegenden Siedetemperaturen dauernd in regelmässigem Sieden erhalten werden konnten.

Es ist übrigens bei solchen Apparaturen darauf zu achten, dass einesteils wegen des stets merkliche Zeiten erfordernden Druckausgleiches Verbindungen zwischen derartigen evakuierten Apparaten nicht zu eng gehalten, andererseits Undichtigkeiten an den Schlauchverbindungen usw. peinlichst vermieden werden; denn man erhält z. B. bei den geringsten Undichtigkeiten besonders in der Nähe des Manometers stets merklich zu hohe lokale Drucke, die zudem wegen der Unberechenbarkeit der Undichtigkeiten sich in ganz unkontrollierbarer Weise zu ändern pflegen; der Grund dafür ist natürlich, dass selbst kleine Druckdifferenzen sich in einigermassen engen Röhren nur sehr langsam ausgleichen, worauf besonders bei geringen Drucken oft nicht geachtet wird[1]. So empfiehlt z. B. auch v. Rechenberg[2], man solle an den Kautschukverbindungen am Manometer bei Destillationen unter vermindertem Druck kleine Undichtigkeiten lassen, um den Dampfzutritt zum Quecksilber des direkt mit dem Manometer verbundenen Siedegefässes durch einen langsamen Luftstrom zu verhindern. Es gibt erfahrungsgemäss aber kein sichereres Mittel, zu hohe Manometerablesungen zu erhalten[3].

Trotz erheblicher experimenteller Schwierigkeiten ist es kürzlich gelungen, die Temperaturgefälle der Dämpfe unter einwandfreien Bedingungen thermoelektrisch festzustellen. Dies Ziel wurde durch die im folgenden beschriebene Apparatur (Fig. 3) erreicht. Ein langes Siederohr S von 4 cm Weite, unten mit einer Platinheizspirale versehen, erhielt zwei seitliche Tuben R und H. Davon war R zunächst aufwärts gerichtet und eventuell als Rückflusskühler dienend, mittels

---

[1] Vgl. Knudsen, Ann. d. Phys. [4] **79**, 475 (1909).

[2] Journ. für prakt. Chemie (2) **79** (1909).

[3] Wegen solcher Apparaturen vgl. auch Ostwald-Luther [3] S. 215 ff.

Schliff an die Quecksilberluftpumpe angeschlossen, während der fast horizontale Tubus *H* einen in einem Schliff drehbaren, mit zwei Wülsten versehenen Glasstab erhielt. Dieser drehbare Glasstab ermöglichte es, ein Glasrohr *B*, das sich in 2 in die Glaswand eingeschmolzenen Ringführungen *F* und *P* bewegte, an einem um den Glasstab sich aufwickelnden Kupferseil durch Drehen des Schliffes ohne Unterbrechung des Vakuums auf- und abzubewegen.

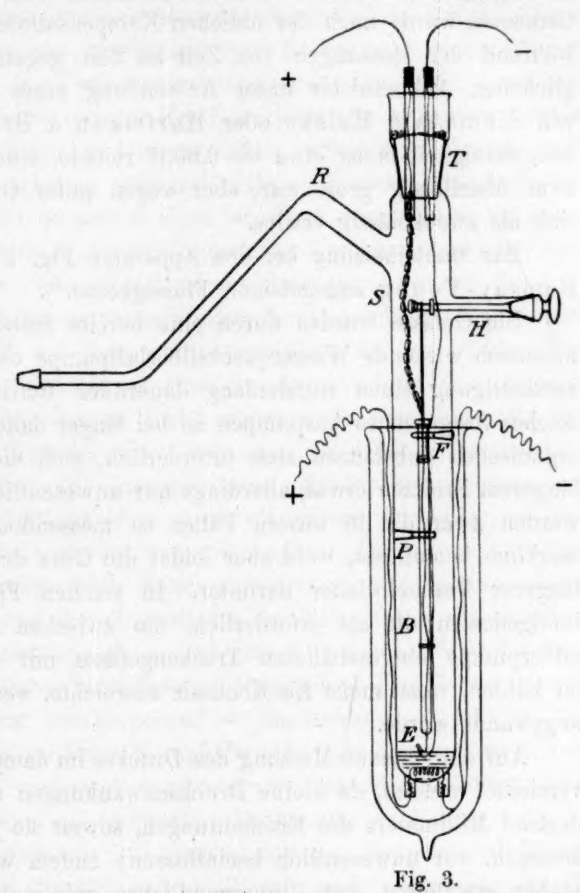


Fig. 3.

Durch ein in der aus der Abbildung ersichtlichen Weise im Glasrohr angebrachtes Thermoelement, dessen Lötstelle *E* wegen etwa zufällig herabrinnender Tropfen aufwärts gebogen werden musste, konnten dann in sicherer Weise in kürzester Zeit die Temperaturen an verschiedenen Punkten der Dampfsäulen gemessen werden. Die Drähte des Thermoelementes wurden dann in zwei durch den Schliff *T* mit Quecksilberdichtung führender Röhren eingekittet und an die zur Messvorrichtung führenden dickern Kupferdrähte angelötet. Diese letztern Lötstellen wurden während der Messungen in einem mit Eis gefüllten Dewarschen Gefäss in dünnen Glasröhren steckend auf 0° gehalten. Im Innern des Siedegefässes *S* wurde, um etwaigem Kurzschluss des Thermoelementes vorzubeugen, stets der eine Draht des Elements mit Stückchen dünnster Glasröhren vor dem Einkitten in den Schliff *T* isoliert. — Zur sichern Wärmeisolierung wurde die ganze Apparatur dann noch bis zu etwa

25 cm in ein doppelt versilbertes Dewargefäss eingeführt. Die Masse der einzelnen Apparaturteile sind aus der Zeichnung ersichtlich.

Als Thermoelemente dienten Silber- oder Kupfer-Konstantan. Gemessen wurde nach der üblichen Kompensationsmethode gegen einen während der Messungen von Zeit zu Zeit gegen Normalelement verglichenen Akkumulator unter Anwendung eines Spiegelgalvanometers von Siemens & Halske oder Hartmann & Braun, wobei die Ablesegenauigkeit meist etwa bis 0,003° reichte, eine Empfindlichkeit, die zwar überflüssig gross war, aber wegen guter Galvanometerdämpfung sich als zweckmässig erwies.

Zur Mantelheizung bei den Apparaten Fig. 1 u. 2 dienten die von Ramsay-Young angegebenen Flüssigkeiten[1]).

Die Gefässe wurden durch eine bereits früher[2]) beschriebene automatisch wirkende Wasserquecksilberluftpumpe evakuiert, die ohne Beaufsichtigung einen stundenlang dauernden Betrieb ermöglichte. Ein solches fortgesetztes Auspumpen ist bei länger dauernden Versuchen mit organischen Substanzen stets erforderlich, weil sich solche Körper bei längerem Erhitzen etwas, allerdings nur unwesentlich, zersetzen; dadurch werden zwar die in unsern Fällen zu messenden Temperaturen nicht merklich beeinflusst, wohl aber leidet die Güte des Vakuums im Laufe längerer Versuchsdauer darunter. In solchen Fällen erwies es sich infolgedessen oft als erforderlich, die zwischen Apparat und Quecksilberpumpe eingeschalteten Trockengefässe mit einer Kältemischung zu kühlen, wozu meist Eis-Kochsalz ausreichte, wenn es von vornherein angewandt wurde.

Auf eine genaue Messung des Druckes im dampffreien Raum konnte verzichtet werden, da kleine Druckschwankungen unterhalb eines Hundertstel Millimeters die Erscheinungen, soweit sie praktisch in Betracht kommen, nur unwesentlich beeinflussen; zudem würde sie wegen der soeben erwähnten stets unvermeidlichen minimalen Zersetzungen der Präparate nur von problematischer Bedeutung sein. Denn infolge derselben ist hinter dem Kondensationsbereich stets ein minimales Druckgefälle bis zu den besonders intensiv gekühlten Trockenröhren vorhanden, das in letzter Linie für den Verlauf massgebend ist, aber an sich schon wegen seiner Kleinkeit den relativ grossen Drucken der Dämpfe selbst gegenüber kaum in Betracht kommt. Es erwies sich daher als völlig ausreichend, wenn man sich an einer hinter den Trockenröhren angebrachten kleinen Entladungsröhre von 20 mm Elektroden-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 247 ff. (1887).

[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie **22**, 337 (1909).

distanz mit einem Induktorium von 20—30 mm Schlagweite von dem hier vorhandenen guten Kathodenvakuum von höchstens 0,01 mm Druck, gewöhnlich weniger, überzeugte. Noch besseres Vakuum ist kaum erhältlich und daher eine genauere Messung dieser kleinen Drucke denen im Dampf gegenüber von untergeordneter Bedeutung. Natürlich ist der gesamte Verlauf der Temperaturabnahmen in den völlig geschützten Teilen der Apparatur von der Kondensationsstelle in seinem letzten Stück nicht unbeeinflusst, und es ist daher, wenn man absolut konstante Temperaturen erhalten will, mit nicht zu starker Dampfentwicklung zu arbeiten; denn je stärker diese ist, desto ausgedehnter ist demgemäss die durch Luftkühlung hervorgerufene Kondensationsstelle, und desto leichter werden daher durch kleine Schwankungen der Kondensationstemperatur infolge unvermeidlicher Luftströmungen der Verlauf derselben und damit die Temperaturverhältnisse im geschützten Teil des Apparates beeinflusst. Zwar sind die durch solche Zufälligkeiten hervorgerufenen Schwankungen nicht immer klein gegenüber den gesamten Temperaturdifferenzen, doch kann man sie, wie aus den meistens mit mittelstarker Heizung durchgeführten elektrischen Temperaturmessungen (vergl. S. 108) zu ersehen ist, oft nahezu vermeiden, so dass man derartige Versuche stundenlang mit Änderungen von nur wenigen Zehntelgraden ihrer absoluten Höhe nach gehen lassen kann; dabei bleiben, trotz Änderung der Gesamthöhe der Temperatur, die relativen Differenzen jedoch ziemlich gleich und sind nur in der Nähe der Kondensationszone merklicher beeinflussbar, ohne jedoch ihre Grösse wesentlich — und dann nur vorübergehend — zu ändern.

Zur Vermeidung unnötiger Komplizierungen der Apparaturen konnte infolgedessen darauf verzichtet werden, durch besondere Vorrichtungen die Kondensationsstelle auf bestimmter Temperatur zu halten.

Die Versuchsanordnung zur Feststellung der Temperaturabnahmen an Dämpfen höhern Druckes von ca. 20 mm und mehr, wie sie für Laboratoriumszwecke aus Bequemlichkeit heutzutage fast ausschliesslich neben der Hochvakuumdestillation in Betracht kommen werden, war ähnlich den Apparaturen Figg. 1 und 2a auf S. 85 und 87. Es wurden hier diesen Typen mutatis mutandis gleichdimensionierte Apparate benutzt, bei denen die elektrische Innenheizung zum Teil in zwei durch den das Siederohr verschliessenden Gummistopfen führenden Glasröhren bis auf den Boden des Gefässes eingeführt wurde, zum Teil auch in den Boden des Gefässes selbst eingeschmolzen war (Fig. 4). In diesen Fällen war es gleichzeitig möglich, die Thermometer beweglich anzuordnen, indem sie an zwei durch den Gummistopfen führenden Glas-

stäben angeknüpft wurden[1]); die genügende Beweglichkeit der Stäbe im Stopfen liess sich durch ein wenig Glycerin oder dgl. bewirken. Es erwies sich bei den benutzten hochsiedenden Körpern durchaus als nötig, trotz der elektrischen Innenheizung eine Kapillare zu benutzen, da es sicherlich nicht empfehlenswert war, die Präparate durch sehr

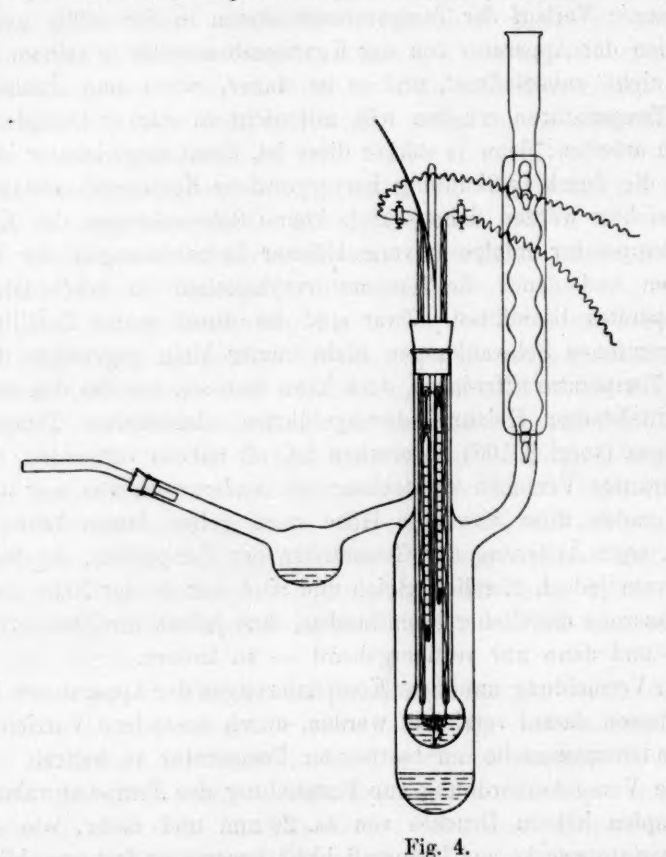


Fig. 4.

dünnen relativ stark geheizten Platindraht und zufolge dieser Anordnung erzielte günstige Siedeerleichterung unnötig zu beanspruchen. Es ist im übrigen bereits durch Kahlbaum u. a. nachgewiesen, dass eine vorsichtig eingebrachte Siedekapillare nichts schadet; im Hinblick auf die im Laboratorium üblichen Arbeitsweisen war es deshalb an sich schon nicht ohne Vorteil, eine solche beizubehalten.

---

[1]) Aus zeichnerischen Rücksichten sind Thermometer und die zur Heizspirale führenden Drähte in einer Ebene gezeichnet und auch relativ etwas zu gross geraten.

Man muss natürlich bei Verwendung einer Kapillare aus verschiedenen Gründen Vorsicht walten lassen, da sie bei zu reichlicher Luftzufuhr Schleudern der Flüssigkeit bewirkt und Abkühlung verursachen kann. Aber auch bei gar nicht sehr engen Verbindungsröhren der einzelnen Apparatenteile bilden sich bei zu reichlichem Luftzutritt durch eine schlecht regulierte Kapillare in den Verbindungswegen Druckgefälle sehr merkliche Grösse aus, so dass man je nach dem Ort des Manometers noch weit hinter der Vorlage örtlich sehr variierende Drucke erhält, genau wie bei einer Undichtigkeit der Apparatur (vgl. S. 88).

Daher sind nach meinen Erfahrungen Kapillaren mit Quetschhahnregulierung, wie sie gewöhnlich verwandt werden, wenig empfehlenswert, da sie sich nicht sicher genug regulieren lassen; man zieht sich vielmehr eine dickwandige Glasröhre von geringer Weite auf beiden Seiten ziemlich stark kapillar aus, so dass man beide Enden fast um die Hand wickeln kann, und setzt sie in eine sehr feine Öffnung des Stopfens in den Apparat ein. Durch Abbrechen kann man sie sehr leicht auf die erforderliche Länge bringen. Da sie sehr biegsam sind, dürfen sie einige Millimeter zu lang sein, ohne abzubrechen, und ermöglichen daher, den Boden des Gefässes berührend, eine Destillation bis zum letzten Tropfen. Sie müssen so fein sein, dass beim Evakuieren in der noch kalten Flüssigkeit eine Schnur nur stecknadelknopfgrosser Luftperlen aufsteigt. —

Die Schaltung der Apparate (Fig. 2b S. 87) wurde dann so gewählt, dass eine grosse Woulffsche Flasche mit zwei Tuben einerseits unter Verwendung eines Hahn-T-Stückes mit einem System von drei Wasserluftpumpen sowie mehrern hintereinander geschalteten regulierenden Präzisionshähnen, andrerseits durch ein zweites T Stück mit Manometer und Siedeapparat verbunden wurde. Durch Regulierung der durch die Präzisionshähne eingelassenen Luftmenge konnte bequem und sicher jeder Druck konstant eingestellt werden. Zweckmässig verbindet man, wie auch anderweit empfohlen worden ist, die Wasserluftpumpen nebst Regulator durch ein einigermassen enges Rohr mit dem Vakuumreservoir, damit der Druckausgleich schon früh erfolgt; am bequemsten geschieht das durch Verwendung eines Hahn-T-Stückes, da man dann auch während des Betriebes regulieren kann. — Sehr empfehlenswert ist es auch, ein Vorschlag, den ich Herrn Dr. K. Drucker verdanke, Manometer und Siedegefäss noch durch ein drittes recht weites Rohr zu verbinden, sie also in Dreiecksschaltung zu bringen, da man hierdurch aus den mehrfach diskutierten Gründen sicherste Gewähr für Druckgleichheit in Siedegefäss und Manometer erhält.

Um die Verhältnisse in ungeschützten Gefässen kennen zu lernen, wurden auch solche verwandt, die dann von aussen durch ein Woodsches Metallbad geheizt werden konnten. Auch Gefässe mit am Kolbenhals selbst angebrachten Manometern wurden verwandt, ohne jedoch irgendwie andere Resultate zu ergeben.

Wie ich mich schon seit längerer Zeit öfter überzeugt hatte, genügen die beschriebenen Gefässformen vollkommen, den erzeugten Dampf ohne Drosselung aufzunehmen, da die Temperaturdifferenzen in weitem Masse von der Heizstärke unabhängig sind und selbst in völlig geschützten Gefässen auch bei langsamster Destillation nicht verschwinden.

Natürlich würde es nichts nützen, wenn man, wie es von v. Rechenberg beabsichtigt zu sein scheint, versuchen wollte, dass den Temperaturdifferenzen im Kolbenhals selbst entsprechende Druckgefälle mit der von ihm empfohlenen Anordnung des Manometers am Siedegefäss selbst zu messen. Denn wenn man mit der in Fig. 5 wiedergegebenen Anordnung versucht, in einem mittelmässig weiten Gefäss das den Temperaturdifferenzen entsprechende Druckgefälle festzustellen, so kommt es oft vor, dass alle drei Manometer trotz der tatsächlich vorhandenen Druckunterschiede einfach gleiche Drucke angeben. Dies Verhalten erklärt sich daraus, dass der höhere Druck des Dampfes im Gefäss selbst sich nicht ohne Änderung an den in den Manometerzuleitungen zurückgebliebenen Luftrest überträgt, weil durch Kondensation des Dampfes in den der Luftkühlung ausgesetzten Zuleitungen wieder Unterdrucke durch Dampfverluste entstehen; aber gerade besonders hochmolekulare Dämpfe treten vom Siedegefäss aus nicht so schnell in die engen Zuleitungen nach, dass sie diesen Dampfverlust kompensieren könnten. v. Rechenberg warnt sonst eindringlich genug vor Kondensationen. Hier hätte er sie nur selbst berücksichtigen sollen; denn nur dann würde seine etwas ganz anders zeigende Anordnung für den Nachweis von Druckdifferenzen brauchbar sein, wenn dabei jede minimalste Kondensation vermieden würde. Ohne diese Vorsichtsmassregel ist die Druckübertragung stets fehlerhaft.

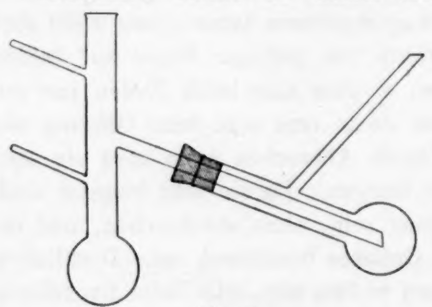


Fig. 5.

Seine Anordnung je eines Manometers am Kolbenhals und der Vorlage zeigt also nur, dass durch tatsächliche Drosselung in dem

beides verbindenden Dampfrohr trotz Dampfverlustes durch Kondensation ein oben im Kolbenhals und der Manometerzuleitung verbliebener Luftrest durch den am Abfluss gehinderten Dampf komprimiert wird. Insofern ist also durch ein oben am Kolben angebrachtes Manometer wohl ein Mass für den Druck der obersten Dampfschicht gegeben, aber aus den angeführten Gründen damit noch nicht für den aus ganz andern Ursachen stets noch vorhandenen Druckabfall im eventuell völlig gegen Abkühlung geschützten Kolbenhals darunter. v. Rechenbergs Überlegungen sind also aus diesen Gründen nicht einwandsfrei.

Versuchsresultate.

Die Versuche erstreckten sich vorläufig auf das Verhalten der vier höhern gesättigten Fettsäuren Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure, sowie auf eines der höchsten bekannten Paraffine, des Dotriakontans $C_{32}H_{66}$. Diese Substanzen wurden teils deshalb gewählt, weil sie sich leicht in grösserer Menge in genügend reinem Zustande beschaffen lassen, sodann auch deshalb, weil sie bereits zu ähnlichen Untersuchungen gedient haben. Die Fettsäuren, meist Kahlbaumsche oder eigene Präparate, wurden durch sorgfältiges Fraktionieren unter vermindertem Druck, das Dotriakontan durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Cetyljodid hergestellt, durch Umkristallisieren aus Alkohol-Isobutylalkohol gereinigt. Später wurde auch das Quecksilber in den Bereich der Untersuchungen gezogen, da seine Dampfspannungen sehr genau bekannt sind; doch sollen diese letzteren Versuche erst später veröffentlicht werden.

Orientierende Versuche wurden vorerst mit Apparat Fig. 1 angestellt, und zwar zunächst an Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$, deren Siedepunkt 0 mm, 65 mm Steighöhe Krafft zu 138° angegeben hat. Die Differenz der Thermometer betrug 6 cm; die Kugel des untern befand sich dabei 4 cm über dem Flüssigkeitsspiegel, die des obern 8 cm unterhalb der Schutzmantelanschmelzstelle. Zur Heizung des Mantels diente Xylol vom Siedepunkt 138° in einem ersten, Toluol vom Siedepunkt 111° in einem zweiten Versuche. Es liess sich erwarten, dass im erstern Versuch die Aussentemperatur durchweg höher war als die innere; nach v. Rechenberg müssten in einem solchen Fall die Temperaturdifferenzen verschwinden, da der ganze Dampfraum, wie er es verlangt, von einem Bad höherer Temperatur umgeben war[1]). Trotzdem also keine Spur einer Kondensation zu bemerken war, verblieben die Tem-

[1]) Journ. f. pr. Chemie **80**, 554 (1909).

peraturdifferenzen genau so wie im zweiten Versuch mit etwas niedrigerer Aussentemperatur. Es wurden beim ersten Versuch die Verhältnisse einer v. Rechenbergschen Destillationsweise noch insofern nachgeahmt, dass die innere Heizung der Substanz überhaupt abgestellt wurde. Abgesehen von jetzt nur sehr minimaler Dampfentwicklung verschwanden die Differenzen auch dann nicht. (t_m = Temperatur des Mantels, t_0 und t_u = Temperatur des obern und untern Thermometers, D deren Differenz, A = Heizstromstärke in Ampères.)

I.

Zeit	t_m	t_0	t_u	D	A
0′	138·0°	132·3	137·0	4·7	3·5
10′	„	135·1	138·8	3·7	3·5
15′	„	134·4	137·4	3·0	0·0
45′	„	133·8	135·6	1·8	0·0

II.

Zeit	t_m	t_0	t_u	D	A	Zeit	t_m	t_0	t_u	D	A
0′	111°	122·6	125·0	2·4	3·7	36′	111°	128·3	134·2	5·9	4·1
5′	„	122·2	124·8	2·6	3·7	38′	„	121·6	126·0	4·4	3·7
8′	„	124·2	126·0	1·8	4·1	48′	„	121·2	125·0	3·8	3·7
14′	„	124·6	127·1	2·5	4·1	58′	„	121·0	125·0	4·0	3·7
18′	„	128·0	133·5	4·5	4·1	70′	„	117·8	121·8	4·0	3·2
23′	„	128·8	133·0	4·2	4·1	95′	„	109·0	110·0	1·0	0
27′	„	128·8	133·2	4·4	4·1						

Diese Versuche zeigen bereits mit voller Deutlichkeit, dass die Temperaturdifferenzen nicht verschwinden können. Dass es nicht gelingt, auf so primitive Weise absolute Temperaturkonstanz zu erhalten, erklärt sich aus dem oben diskutierten Einfluss der Kondensationsstelle. Übrigens sind die Differenzen bei höherer Aussentemperatur grösser als bei relativ viel niedrigerer.

Es wurde sodann eine Reihe weiterer Versuche angestellt, bei denen ein mit dem Mantel verbundenes Wasserluftpumpensystem (Fig. 2b) es erlaubte, die Manteltemperatur durch Änderung des Druckes beliebig zu variieren. Wegen der hier fast vollständig konstanten Temperatur der im Mantel siedenden Flüssigkeit liess sich natürlich kein absolut richtiger, also der Temperatur paralleler Wärmeschutz erzeugen; denn wenn z. B. im günstigsten Fall die Manteltemperatur gleich derjenigen in der Mitte der innern Dampfsäule wäre, so wäre im untern Teil des Dampfes nach unten zunehmende Abkühlung mit entsprechender Kondensation eines Teils des Dampfes, nach oben dagegen zunehmende Überhitzung zu konstatieren.

Der Umstand, dass die Kondensation der benutzten Substanzen

meist in Form von deutlich sichtbaren feinen Beschlägen stattfindet, gestattet es, die Temperaturabnahmen durch passende Einstellung der Manteltemperatur in sinnfälliger Weise sehr schön zu demonstrieren. Wenn man nämlich bei konstant bleibender Innenheizung von höherer Manteltemperatur als an irgend einem Punkt im Innern vorhanden ist, durch Druckverringerung über der Heizflüssigkeit im Mantel herabgeht, so bildet sich in dem Moment, wo die Temperatur des Mantels diejenige der heissesten untersten Dampfschicht erreicht, im untersten Teil der Siedegefässe ein ganz minimaler Beschlag, der, solange die Manteltemperatur jetzt konstant bleibt, sich nicht weiter nach oben ausbreitet. Weiter oben ist also die Temperatur im Innern mehr oder weniger niedriger als im Mantel. Erst wenn man dann die Manteltemperatur um einen Grad oder mehr erniedrigt, dehnt sich der Beschlag weiter nach oben aus, indem er unten zugleich stärker wird, und erfüllt schliesslich das ganze Gefäss, wenn die Manteltemperatur bis auf die Temperatur der obersten Dampfschicht gesunken ist, also weiter unten die Temperatur des Innern zunehmend die des Mantels übertrifft. Temperaturdifferenzen der Manteltemperatur bis ca. 10° beeinflussen dabei die Grösse der Steighöhenabnahmen ihrer relativen Grösse nach nicht sehr merklich. — Einige derartige Versuche folgen zunächst mit den obigen Bezeichnungen von Temperaturen usw.

III. Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$.

Mantelheizung: Brombenzol. Differenz der Thermometer 6 cm.

Zeit	t_m	t_0	t_u	D	A	Zeit	t_m	t_0	t_u	D	A
0′	124·0°	121·4°	123·6°	2·2°	3·0	35′	123·7°	121·6°	124·0°	2·4°	2·5
3′	122·0	120·2	122·4	2·2	2·5	38′	123·5	121·4	123·8	2·4	„
7′	122·0	120·0	122·2	2·2	„	42′	122·0	120·6	123·4	2·8	„
12′	122·0	119·2	121·7	2·5	„	50′	122·0	120·3	123·2	2·9	„
23′	128·0	124·8	127·2	2·4	„	55′	117·0	117·2	120·0	2·8	„
27′	126·5	123·4	125·8	2·4	„	60′	114·0	116·0	118·8	2·8	„
32′	124·0	122·0	124·2	2·4	„						

IV. Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$.

Mantelheizung: Brombenzol. Differenz der Thermometer 6 cm.

Zeit	t_m	t_0	t_u	D	A	Zeit	t_m	t_0	t_u	D	A
0′	123°	118·0°	120·4°	2·4°	1·5	46′	122·0°	122·0°	125·8°	3·8°	3·5
1′	—	—	—	—	2·0	56′	125·0	124·4	126·8	2·8	3·5
6′	122·0	118 8	121·4	2·6	2·0	61′	125·0	124·4	126·8	2·8	3·5
19′	122·5	119·4	121·8	2·4	2·0	64′	126 5	125·6	128·2	2·6	3·5
23′	122·5	120·1	122·6	2·5	2·5	68′	127·0	126·2	128·4	2·2	3·5
25′	123·0	—	—	—	—	71′	127·0	126·4	129·1	2·7	3·5
28′	123·0	120·0	122·6	2·6	2·5	73′	127·0	127·0	129·6	2·6	3·5
36′	123·0	120·3	122·9	2·6	3·0	77′	127·3	126·6	129·6	3·0	3·0
39′	—	—	—	—	3·5						

V. Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$.

Mantelheizung: Brombenzol. Differenz der Thermometer 8 cm.

Zeit	t_m	t_0	t_u	D	A	Zeit	t_m	t_0	t_u	D	A
0′	123·0°	117·6°	120·3°	2·7°	1·1	48′	122·5°	120·1°	123·4°	3·3°	3·0
8′	123·0	118·5	121·6	—	2·0	57′	122·0	119·8	123·0	3·2	3·0
11′	—	—	—	—	2·5	67′	125·0	121·6	124·8	3·2	3·0
20′	123·0	119·0	122·0	3·0	2·5	82′	125·0	121·8	125·0	4·2	3·0
28′	123·0	118·7	121·9	3·2	2·5	93′	125·0	121·8	125·0	4·2	3·0
38′	123·0	119·6	123·0	3·4	3·0						

Diese Versuche lassen erkennen, dass die Steighöhendifferenzen nicht zum Verschwinden zu bringen sind, einerlei, ob die Aussentemperatur niedriger, im Mittel gleich oder höher als die Innentemperatur ist. Die Differenz der Thermometerangaben ist dabei von bemerkenswerter Konstanz; Schwankungen treten nur vorübergehend bei anderer Einstellung des Heizstromes ein, verschwinden dann aber sehr bald wieder. Der Betrag der Differenzen ist etwa 0·4° pro cm, vorausgesetzt, dass die äussere Temperatur besonders bei schwächerer Heizung nicht stark erniedrigt wird, wo sie sich dann vergrössern, da hier die vorher zum Teil durch Überhitzung der Wände absolut ausgeschlossene Kondensation ihre Beträge etwas vergrössert, wie z. B. in Versuch II andeutungsweise zu erkennen ist. —

Es folgen sodann in den Tabellen VI bis X eine Anzahl von mit Apparat Fig. IIa unter den verschiedensten Bedingungen angestellten Versuchen an Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Dotriakontan. Diese Versuche, die mit systematischer Variierung der Aussentemperatur, der Heizstärke und Veränderung der Höhe der Thermometer über der Flüssigkeit angestellt worden sind, ergeben durchaus dasselbe Resultat und zeigen ausserdem, dass die Differenzen in der Nähe der Kondensationsstelle stärker zunehmen, sodann, wie es Krafft eingehend festgestellt hatte, mit der Zunahme des Molekulargewichts ebenfalls anwachsen. Sie sind durchweg von bemerkenswerter Konstanz; da sie sich bei Änderungen von Heizstärke oder Aussentemperatur nur allmählich richtig einstellen, so ändern sie sich naturgemäss für kürzere Zeit stärker, wenn man derartige plötzliche Veränderungen vornimmt, stellen sich aber alsbald wieder richtig ein. Bemerkenswert ist, dass sie bei schwacher Heizung meist grössere Werte annehmen als bei stärkerer, ein Verhalten, dass in direktem Gegensatz zu der v. Rechenbergschen Ansicht steht. Sie werden daher erst von einer bestimmten Heizstärke an weiterer Steigerung derselben gegenüber nahezu konstant. Die Aussentemperatur ändert daran im Prinzip nichts. Übrigens liess sich auch bei diesen

Versuchen der Temperaturverlauf im Heizmantel und in den innern Dampfschichten in sehr schöner Weise an der Ausbreitung absichtlich erzeugter Kondensationsbeschläge verfolgen. Wenn man z. B. mit relativ hoher Manteltemperatur, so dass keine Spur eines Kondensationsbeschlages an der Wandung des Siedegefässes oder des innersten Mantels zu sehen war, beginnend, diese immer weiter erniedrigte, so dass an der Wandung des Gefässes A ganz unten ein minimaler Beschlag auftrat, also die Manteltemperatur allgemein gleich der Temperatur unten im Siedegefäss A — Zwischenschicht Z — geworden war, sie nach oben jedoch konstant übertraf, so dauerte es nicht lange, bis sich das innere Schutzrohr B fast seiner ganzen Länge nach allmählich mit feinem Kondensationsbeschlag bedeckte, ein Zeichen also, dass der Temperaturverlauf der Zwischenschicht dem im Innern schon recht nahestand und nur oben, wo das Rohr B von Beschlag freiblieb, die Temperatur im Innern infolge Überhitzung durch den konstanten und daher oben höher temperierten Schutzmantel etwas übertraf. Derartige Kondensationen sind auf den Temperaturverlauf ohne merklichen Einfluss und ergeben genau gleiche Temperaturdifferenzen wie Versuche mit so hoher Aussentemperatur, dass überhaupt keine Kondensationsbeschläge auftreten; höchstens werden die Differenzen in letzterem Falle etwas grösser.

Es liegt im übrigen in der Natur der Sache, dass die absolute Höhe der Temperaturen durch Verstärkung der Heizung in weiten Grenzen variiert werden kann. Dass man trotzdem dieselben Temperaturdifferenzen erhält, bedeutet dann nur ein tieferes Hineinverlegen des Messbereiches in die Dampfsäulen. Denn wie die thermoelektrischen Messungen (S. 108 ff.) gezeigt haben, ist der Temperaturverlauf einige cm unterhalb der Kondensationsstelle von dieser unabhängig. Man kann also durch Kondensation bei stärkerer Heizung einfach ein grösseres Stück der in diesem Fall längern Dampfsäule entfernen, so dass man tatsächlich tiefer im Dampf misst, obwohl die Dampfsäule jedesmal nahezu dieselbe Länge beibehält.

VI. Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$.

a. Differenzen der Thermometer: oben-mitte 9·5 cm. Temperaturdifferenzen D_1.
mitte-unten 8·0 cm. „ D_2.

t_a	t_o	D_1	t_m	D_2	t_u	A
78·0°	60·0°	7·6°	67·6°	9·6°	87·2°	2·0
89·0	88·0	8·4	96·4	1·6	98·0	2·0
90·0	89·5	5·5	95·0	2·0	97·0	2·0
90·0	88·6	5·4	94·0	2·0	96·0	2·0
90·0	87·8	5·5	93·3	2·1	95·4	2·0

t_a	t_0	D_1	t_m	D_2	t_u	A
90·0	87·4	5·8	93·2	2·2	95·4	2·0
90·0	—	—	—	—	—	1·5
94·0	85·2	5·5	90·7	2·1	92·8	1·5
92·0	83·9	5·5	89·4	—	—	1·5
92·0	84·0	5·2	89·2	2·2	91·4	1·5

b. Differenzen der Thermometer: oben-mitte 10·5 cm.
mitte-unten 9·5 cm.

t_a	t_0	D_1	t_m	D_2	t_u	A
108·0°	92·8°	5·7°	98·5°	2·5°	101·0°	2·0
107·0	89·2	6·2	95·4	2·6	98·0	2·0
90·0	88·2	5·4	93·6	3·2	96·8	2·0
84·0	82·8	7·2	90·4	1·4	91·8	2·0
84·0	—	—	87·2	2·2	89·4	1·5
84·0	—	—	86·2	2·2	88·4	1·5
84·0	78·4	—	85·8	2·2	88·0	1·5
90·0	81·0	7·5	88·5	2·3	90·8	1·5
90·0	81·0	7·4	88·4	2·2	90·6	1·5
89·0	84·2	7·4	91·6	2·0	93·6	2·0
81	86·2	6·3	92·5	2·5	95·0	2·0

VII. Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$.

a. Differenzen der Thermometer: oben-mitte 10·0 cm. Temperaturdifferenzen D_1.
mitte-unten 8·0 cm. " D_2.

t_a	t_0	D_1	t_m	D_2	t_u	A
105·5°	85·6°	22·0°	107·6°	2·5°	110·1°	1·5
105·5	96·4	10·2	106·6	3·6	110·3	1·5
105·5	98·0	9·1	107·1	3·9	111·0	1·5
106·0	99·0	9·4	108·4	4·0	112·4	1·7
106·0	101·4	8·2	109·6	3·5	113·1	1·7
106·0	101·4	8·6	109·0	3·8	112·8	1·7
105·5	106·0	6·2	112·2	3·4	115·6	2·0
104·0	106·6	8·6	115·2	2·2	117·4	2·0
104·0	108·2	7·6	115·8	2·6	118·4	2·0
104·0	105·3	5·8	111·1	3·9	115·0	2·0
104·0	105·4	6·0	111·4	3·9	115·3	2·0
104·0	106·0	5·0	111·6	4·0	115·6	2·0

b. Differenzen der Thermometer: oben-mitte 6·5 cm.
mitte-unten 8·5 cm.

t_a	t_0	D_1	t_m	D_2	t_u	A
91·0°	86·4°	13·1°	99·5°	10·7°	110·2°	2·0
91·0	96·4	10·2	106·6	6·4	113·0	2·0
91·0	104·4	4·6	109·0	4·6	113·6	2·0
91·0	103·3	4·7	107·0	5·0	112·0	1·5

c. Zwei Thermometer mit 18·5 cm Differenz.

t_a	t_0	D	t_u	A
106·0°	100·0°	10·8°	110·8°	1·5
106·0	100·5	11·0	111·5	1·5
106·0	99·8	12·2	112·0	1·5

VIII. Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$.

Differenzen der Thermometer: oben-mitte 8·0 cm. Temperaturdifferenzen D_1.
mitte-unten 8·5 cm. „ D_2.

t_a	t_0	D_1	t_m	D_2	t_u	A
126·5°	128·6°	3·0°	131·6°	3·0°	134·6°	2·25
128·0	128·8	3·4	132·2	2·8	135·0	2·25
127·6	—	—	134·2	1·4	135·6	2·25
127·6	—	—	134·0	1·8	135·8	2·25
127·6	129·0	4·4	133·4	1·4	134·8	2·25
127·6	127·6	5·2	132·8	2·0	134·8	2·25
127·6	127·7	5·1	132·8	2·6	135·4	2·25
127·6	127·3	5·1	132·4	3·7	136·1	2·25
127·6	127·4	4·8	132·2	4·8	137·0	2·25
127·6	127·5	4·7	132·2	4·6	136·8	2·25
127·6	128·0	4·2	132·2	1·8	134·0	2·25
127.6	128·2	4·0	132·3	1·7	134·0	2·25
127·6	128·4	3·9	132·3	1·8	134·1	2·25
127·0	—	—	—	—	—	1·75
127·0	127·1	3·5	130·6	2·8	133·4	1·75
127·0	125·2	4·6	129·8	2·7	132·5	1·75
127·0	124·7	3·9	128·0	2·0	130·6	1·75
127·0	124·6	3·0	127·6	2·8	130·4	1·75
127·0	123·8	3·8	127·6	2·8	130·4	1·75
126·5	123·8	3·4	127·2	2·8	130·0	1·75

IX. Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$.

Differenz der Thermometer: 10 cm. Unteres Thermometer 6 cm über der Flüssigkeit.
Die Ablesungen folgen sich in Abständen von je 5 Minuten.

t_a	t_0	t_u	D	A
139·0°	135·4°	139·0°	3·6°	2·0
136·0	130·6	135·0	4·4	2·0
132·0	129·5	133·6	4·1	2·0
132·0	129·5	134·0	4·5	2·0
132·0	130·2	134·0	3·8	2·0
132·0	130·0	135·2	5·2	2·0
132·0	129·8	135·2	5·4	2·0
132·0	129·8	135·0	5·2	2·0
—	—	—	—	2·5
132·0	134·0	137·4	3·4	2·5
—	—	—	—	3·0
132·5	139·2	141·8	2·6	3·0
132·5	140·0	142·0	2.0	3·0
132·5	140·8	143·0	2·2	3·0
—	—	—	—	1·5
136·0	125·2	129·8	4·6	1·5
134·0	126·0	129·4	3·4	1·5
129·0	124·2	127·6	3·4	1·5
128·0	123·6	127·2	3·6	1·5

t_a	t_0	t_u	D	A
126·0	122·8	126·4	3·6	1·5
121·5	120·4	123·4	3·0	1·5
—	—	—	—	2·0
125·0	130·0	136·6	6·6	2·0
—	—	—	—	—
141·0	140·0	144·0	4·0	2·0
140·5	139·0	143·4	4·4	2·0
140·5	138·6	143·0	4·4	2·0
141·5	139·0	143·4	4·4	2·0
141·0	137·4	141·4	4·0	1·5
143·0	140·4	144·4	4·0	2·0
143·0	140·2	143·2	3·0	2·0
145·0	140·4	144·6	4·2	2·0
145·0	141·0	145·0	4·0	2·0

Fortsetzung des Versuches mit einer Differenz der Thermometer von 18 cm

t_a	t_0	t_u	D	A
144·0	136·4	148·2	11·8	2·0
144·0	136·6	148·2	11·6	2·0

t_a	t_o	t_u	D	A	t_a	t_o	t_u	D	A
144·0	137·2	148·4	11·2	2·0	147·5	138·6	150·0	11·4	2·0
145·5	137·8	148·8	11·0	2·0	141·0	—	—	—	—
146·0	138·4	149·4	11·0	2·0	141·0	140·2	145·6	5·4	2·0
147·5	138·6	149·3	10·7	2·0	141·0	135·2	147·2	12·0	2·0
147·5	138·8	149·6	10·8	2·0	141·0	135·0	147·0	12·0	2·0
147·5	139·0	149·7	10·7	2·0	—	—	—	—	1·5
147·5	139·4	149·2	9·8	2·0	141·0	—	142·8	—	1·5
147·5	138·9	149·8	10·9	2·0	141·0	130·4	142·4	12·2	1·5

X. Dotriakontan, $C_{32}H_{66}$.

Differenz der Thermometer 8 cm.

t_a	t_o	t_u	D	A	t_a	t_o	t_u	D	A
a. 184·0°	203·0°	208·0°	5·0°	3·0	b. 208·0°	198·9°	206·8°	7·9°	2·0
184·0	196·0	201·2	5·2	2·0	208·0	201·4	206·4	5·0	2·0
—	—	—	—	2·5	208·0	207·5	211·0	3·5	2·5
184·0	191·0	198·0	7·0	2·5	—	—	—	—	3·0
184·0	194·2	200·6	6·4	2·5	208·0	210·0	214·0	4·0	3·0
184·0	196·2	202·5	6·3	2·5	208·0	205·5	208·0	2·5	3·0
184·0	200·2	206·6	6·4	3·0					

Fortsetzung des Versuches mit drei Thermometern.

Differenzen oben—mitte: 8·0 cm; Temperaturdifferenz D_1
„ mitte—unten: 8·5 „ „ D_2
„ oben—unten: 16·5 „
unteres 4 cm über dem Flüssigkeitsspiegel.

t_a	t_o	D_1	t_m	D_2	t_u	A
192·0°	—	—	192.5°	10·9°	203·4°	2·5
192·0	—	—	198·6	8·0	206·6	2·5
192·0	190·6°	11·5°	202·1	7·9	208·0	2·5
192·0	195·4	8·4	203·8	5·6	209·4	2·5
192·0	196·6	7·7	204·3	5·8	210·1	2·5
192·0	194·2	10·4	204·6	5·8	210·4	2·5
192·0	198·3	7·7	206·0	5·0	211·0	2·5
192·0	200·0	6·4	206·4	5·6	212·0	2·5
192·0	200·4	8·1	205·5	4·1	212·6	2·5
—	—	—	—	—	—	2·0
190·0	195·4	8·0	203·4	6·2	209·6	2·0
190·0	189·8	10·0	199·8	8·8	208·6	2·0
190·0	188·8	9·8	198·6	6·7	205·3	2·0
190·0	187·6	9·5	197·1	7·9	205·0	2·0
190·0	186·2	9·4	195·6	7·6	203·2	2·0
190·0	185·6	11·2	196·8	7·4	204·2	2·0

Die entsprechenden Versuche bei höhern Drucken, die sodann auf Tabelle XI bis XVIII folgen, ergeben ein entsprechendes Resultat. Die z. B. an der Laurinsäure gemachten Messungen Tab. XI bis XIII zeigen, dass es hier noch praktisch fast einerlei ist, ob man mit oder

ohne Aussenschutz arbeitet. Die Differenzen lassen sich zunächst nicht fortbringen, wenn man durch passende Druckeinstellung im Siedegefäss selbst Temperaturen erzeugt, die den im Aussenmantel durch Siedenlassen einer bestimmten Flüssigkeit bei Atmosphärendruck erzeugten gleich sind oder ihr bis auf wenige Grade naheliegen. Man erhält dann immer noch dieselben Temperaturen, die ohne Schutz erhalten werden, wovon man sich durch Vergleich von Tab. XI einerseits mit XII u. XIII andererseits überzeugen kann. Hier bewirkt also eine Kondensation wesentlich nur eine unliebsame Verzögerung der Destillation, aber keine falsche Temperaturbestimmung. Die Siedekurve in Tab. XII ist übrigens durch graphische Interpolation aus einer grossen Anzahl von Einzelbeobachtungen gewonnen. Natürlich entsprechen diese Siedetemperaturen unter den angegebenen Bedingungen nicht denjenigen, die man nach den statisch gewonnenen Dampfspannungen voraussetzen würde, sondern sie werden aus den diskutierten Gründen zu hoch ausfallen. — Während also die Aussentemperatur bei der Laurinsäure die unvermeidlichen Temperaturdifferenzen nicht wesentlich beeinflusst, solange sie nur niedriger ist, wird die Sachlage eine ganz andere, wenn man die Heizung durch ein Bad bewirkt, in das man den Siedekolben mit der Substanz völlig einführt, also im vorliegenden Falle die elektrische Innenheizung abstellt und bei konstanter Aussentemperatur im Innern einen so niedrigen Druck erzeugt, dass die Substanz durch die Temperatur des Schutzmantels, also hier des Bades, zum Kochen gebracht wird. Tabelle XIc zeigt, dass die Differenzen — die Siedetemperatur bei 13·5 mm ist nach aus der Zusammenstellung von Versuchen in ungeschützten Gefässen gewonnenen Tabelle etwa 176·7° — alsbald trotz Gleichbleibens der sonstigen Bedingungen sich auf den 3- bis 4fachen Betrag erhöhen, wobei die Temperaturen des obern Thermometers bereits 1°, die des nur 3·5 cm tiefer angebrachten untern sogar 2° zu hoch sind, trotzdem die Badtemperatur hier nur etwa 7° über der richtigen Siedetemperatur liegt. Noch schlimmer werden diese Verhältnisse bei der Myristinsäure in Tabelle XIVc[1]). Hier sind übrigens schon an sich die Differenzen etwas

---

[1]) v. Rechenberg hatte empfohlen (Journ. f. prakt. Chemie **79**, 491 1909), man solle seine Destilliergefässe bei Destillationen unter Minderdrucken soweit als möglich in ein Heizbad eintauchen, so dass also auch der Dampfraum mit der Heizquelle in unmittelbare Berührung kommt. Ich hatte sodann auf die Unrichtigkeit einer solchen Arbeitsweise hingewiesen (Journ. f. prakt. Chemie **80**, 454 (1909), worauf v. Rechenberg erwiderte (loc. cit. S. 547), sein Vorschlag bezöge sich nur auf wenige Millimeter Druck, und durch diese Arbeitsweise hervorgerufene Fehler

grösser; auch stimmen, wie der Vergleich von Tabelle XVI mit XIV und XV zeigt, die Versuche in ungeschützten Gefässen mit denen in geschützten nicht mehr ganz überein, sondern die Siedetemperaturen sind der hier schon merklich ins Gewicht fallenden Kondensation sowie dem grössern Molargewicht entsprechend in ungeschützten Gefässen merklich grösser. — Bei Palmitinsäure sind die Differenzen aus der letztern Ursache noch grösser. Die Temperaturen in ungeschütz-

XI. Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$.

Versuche mit konstanter Aussentemperatur.

a. Aussenmantel Anilin vom Siedepunkt 184°. Ablesungen von 5 zu 5 Minuten. Differenz der Thermometer 3·5 cm:

Druck mm	t_o	t_u	D	A	Druck mm	t_o	t_u	D	A
20·3	185·8°	186·2°	0·4°	3·8	23·8	189·3	189·6	0·3	3·8
21·0	186·2	186·2	0·0	3·8	23·7	189·2	189·5	0·3	3·8
	186·1	186·2	0·1	3·8	24·0	189·5	189·8	0·3	3·8
20·9	186·2	186·4	0·2	3·8	25·2	190·6	—	—	3·8
21·1	186·4	186·7	0·3	3·8	25·2	190·7	190·1	0·4	3·8
21·5	186·8	187·1	0·3	3·8	27·2	192·4	—	—	3·8
22·1	187·8	188·1	0·3	3·8	27·2	192·4	—	—	4·1
24·0	188·7	188·9	0·3	3·8	35·1	198·4	198·7	0·3	4·1
25·2	190·2	190·4	0·2	3·8	35·2	198·5	198·8	0·3	4·1

b. Versuche zur Feststellung des Einflusses einer höhern Aussentemperatur.

Im Mantel Anilin, Siedepunkt 184°, ohne Innenheizung.

Druck mm	t_o	t_u	D	Druck mm	t_o	t_u	D
13·9	177·8°	178·2°	0·4°	13·5	177·2	178·6	1·4
13·5	177·4	178·4	1·0	13·2	177·6	178·6	1·0
13·5	177·4	178·4	1·0				

seien den Fehlern in der Druckbestimmung gegenüber unwesentlich zu nennen. Auch dem kann ich durchaus nicht zustimmen. Denn wie die obigen Versuche ergeben, ist es durchaus nicht statthaft, die Überhitzungseinflüsse bei v. Rechenbergs Arbeitsweise zu vernachlässigen; denn sie können fast beliebig grosse Beträge annehmen, da sie von der Willkür des Experimentators, Stellung des Thermometers usw. in ganz unvorhergesehener Weise abhängen. Das gilt natürlich für kleine Drucke und infolgedessen dünnere Dämpfe am allermeisten.

Diese Verhältnisse sind übrigens, was ich bei dieser Gelegenheit nicht unerwähnt lassen möchte, bereits wiederholt diskutiert worden, so z. B. von Kahlbaum und Ramsay und Young (Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 2107 (1886), denn letztere wiesen Kahlbaum nach, dass seine Siedepunktsbestimmungen unter geringen Drucken an Substanzen, die unterhalb Zimmertemperatur siedeten, durch den Einfluss derselben zunehmend zu hoch ausgefallen waren.

ten Gefässen wurden hier nicht mehr untersucht, da es Schwierigkeiten bietet, die Palmitinsäure in derartig hohen ungeschützten Gefässen wegen der enormen Kühlfläche überzudestillieren, so dass man dabei viel zu stark heizen müsste.

XII. Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$.

Ungeschütztes Gefäss. Thermometer 100 mm unterhalb des Abflusses.

Druck mm	Siedetemperatur	Druck mm	Siedetemperatur
8·0	164·5°	26·0	192·2
9·0	167·3	27·0	193·1
10·0	170·0	28·0	193·9
11·0	172·2	29·0	194·7
12·0	174·1	30·0	195·5
13·0	175·9	31·0	196·4
14·0	177·5	32·0	197·3
15·0	179·0	33·0	198·1
16·0	180·5	34·0	198·9
17·0	182·0	35·0	199·6
18·0	183·4	36·0	200·3
19·0	184·7	37·0	201·0
20·0	185·9	38·0	201·7
21·0	187·1	39·0	202·4
22·0	188·2	40·0	203·0
23·0	189·3	41·0	203·6
24·0	190·3	42·0	204·1
25·0	191·3		

XIII. Laurinsäure. $C_{12}H_{24}O_2$.

Ungeschütztes Gefäss; Temperaturen des Dampfes an verschieden weit vom Abfluss entfernten Stellen. D = Entfernung vom Abfluss.

Druck mm	D mm	Temp.	Druck mm	D mm	Temp.	
10·1	0	169·0°	37·3	40	199·0°	
10·1	60	170·0	37·3	100	199·8	
10·1	140	170·7				Thermometer in den Dampfblasen
10·1	Flüssigkeit	171·0	37·3	140	200·8	Thermometer in den Dampfblasen
13·0	20	175·4				Thermometer in den Dampfblasen
13·0	70	176·0	37·3	Flüssigkeit	201·0	
13·0	110	176·3	55·0	40	206·7	
13·0	140	176·5	55·0	110	207·5	
17·2	80	182·8	56·5	20	205·5	
17·2	110	183·0	56·5	Flüssigkeit	209·8	

XIV. Myristinsäure. $C_{14}H_{28}O_2$.

Aussenmantel: Nitrobenzol, Siedepunkt 209°.

Differenz der Thermometer: a. 3·5 cm, von b ab 4·5 cm.

	Druck mm	t_0	t_u	D	A	Druck mm	t_0	t_u	D	A
a)	26·0	209·8	—	—	3·8	28·7	208·6	210·0	1·4	1·9
	26·7	210·8	211·5	0·7	3·8	29·3	209·2	211·2	2·0	2·8
	27·7	212·4	213·2	0·8	3·8	29·3	209·8	211·4	1·6	2·8
	28·2	213·0	213·6	0·6	3·8	29·5	209·8	211·8	2·0	2·8
	28·8	213·7	214·6	0·9	3·8	30·0	210·6	212·8	2·2	2·8
	30·1	214·6	215·3	0·7	3·8	30·5	—	—	—	3·8
	31·1	215·8	216·7	0·9	3·8	30·8	214·0	215·4	0·6	3·8
	31·8	216·5	217·2	0·7	4·6	—	214·4	215·5	1·1	3·8
	31·8	216·6	217·2	0·6	4·2	30·9	214·6	215·6	1·0	3·8
	31·9	216·9	217·6	0·7	4·2	30·7	214·7	215·6	0·9	3·8
	31·9	216·8	217·4	0·6	3·7	28·6	213·4	214·0	0·6	3·8
	31·9	216·9	217·6	0·7	3·7	28·3	213·3	214·2	0·9	3·8
b)	32·8	215·8	216·6	0·8	4·2	28·5	211·8	213·4	0·6	3·8
	33·0	216·0	216·8	0·8	4·2	29·0	213·9	215·0	1·1	3·8
	34·0	217·3	218·2	0·9	4·2	29·0	214·2	215·0	0·8	3·2
	34·0	217·4	218·2	0·8	4·2	27·8	212·7	213·8	1·1	3·2
	34·0	217·4	218·4	1·0	3·7	27·8	212·7	213·8	1·1	3·2
	35·0	217·6	—	—	3·7	27·8	212·6	213·7	1·1	3·2
	35·0	217·8	219·0	1·2	3·7	26·0	211·5	212·4	0·9	3·2
	36·0	218·6	219·7	1·1	3·7	26·2	211·8	212·7	0·9	3·2
	36·2	218·8	219·8	1·0	3·7	23·8	211·9	—	—	3·2
	36·2	218·8	219·8	1·0	3·7	24·3	210·4	211·2	0·8	3·2
	36·4	219·0	220·0	1·0	3·7	24·3	210·6	211·4	0·8	3·2
	34·5	218·5	219·2	0·7	4·2	24·5	210·8	211·6	0·8	3·2
	31·9	216·6	217·5	0·9	4·2	22·0	208·4	209·1	0·7	3·2
	31·8	216·8	217·6	0·8	4·2	22·0	208·6	209·2	0·6	3·2
	28·7	—	—	—	1·9	21·9	208·7	209·4	0·7	3·2
	28·7	208·1	209·9	0·8	1·9	23·1	209·6	210·3	0·7	3·2
	28·7	207·8	209·9	2·1	1·9	22·9	209·4	210·4	1·0	3·2

c) Heizung durch höhere Manteltemperatur (209°) ohne elektrische Innenheizung.

Druck mm	t_0	t_u	D mm
19·0	200·3	203·2	2·9
19·0	195·0	206·0	9·0

XV. Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$.

Mantelheizung: Anilin. Siedepunkt 184°.

Differenz der Thermometer 4·5 cm.

Druck mm	t_0	t_u	D	A	Druck mm	t_0	t_u	D	A
13·6	193·8	194·4	0·6	4·2	13·5	194·0	194·8	0·8	4·2
13·5	193·7	194·4	0·7	4·2	18·7	198·4	202·2	3·8	4·2

Druck mm	t_o	t_u	D	A	Druck mm	t_o	t_u	D	A
20·5	203·4	—	—	4·2	16·0	198·6	199·1	0·5	4·2
18·9	201·3	—	—	4·2	16·1	199·1	199·6	0·5	4·2
18·3	200·8	—	—	4·2	17·6	—	201·5	—	4·2
18·4	201·2	—	—	4·2	17·3	200·8	201·3	0·5	4·2
18·5	201·2	—	—	4·2	17·3	201·4	201·8	0·4	4·6
18·5	201·0	202·0	1·0	4·2	17·3	201·6	202·2	0·6	4·6
18·5	201·6	202·1	0·5	4·2	18·7	203·0	—	—	4·6
18·8	202·0	202·7	0·7	4·2	18·8	203·5	203·9	0·4	4·6
18·9	202·2	203·0	0·8	4·2	18·7	203·8	204·3	0·5	4·6
17·7	200·4	—	—	4·2	18·9	204·5	204·9	0·4	4·6
15·8	196·2	197·4	1·2	4·2	22·0	208·9	209·4	0·5	4·6
15·8	196·8	197·7	0·9	4·2	21·8	207·8	208·3	0·5	4·6
15·8	197·4	197·9	0·5	4·2	21·0	206·8	207·3	0·5	4·6
15·8	197·8	198·4	0·6	4·2	19·0	204·9	—	—	4·6

XVI. Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$.

Ungeschütztes Gefäss. Thermometer 100 mm unterhalb des Abflusses.

Druck mm	Siedetemperatur	Druck mm	Siedetemperatur
10·0	190·8°	26·0	214·1°
11·0	192·8	27·0	215·0
12·0	194·7	28·0	215·8
13·0	196·6	29·0	216·6
14·0	198·4	30·0	217·4
15·0	200·1	31·0	218·1
16·0	201·7	32·0	218·7
17·0	203·3	33·0	219·4
18·0	204·8	34·0	220·0
19·0	206·2	35·0	220·7
20·0	207·6	36·0	221·3
21·0	208·9	37·0	221·9
22·0	210·1	38·0	222·4
23·0	211·1	39·0	223·0
24·0	212·2	40·0	223·5
25·0	213·2		

XVII. Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$.

Ungeschütztes Gefäss; Temperaturen des Dampfes an verschieden weit vom Abfluss entfernten Stellen. D = Entfernung vom Abfluss.

Druck mm	D mm	Siedetemperatur	Druck mm	D mm	Siedetemperatur
10·7	50	191·5°	11·1	100	191·7°
10·7	100	191·9	11·1	120	192·3
10·7	110	192·1	18·0	70	203·9
10·7	114	192·4	18·0	80	204·1
10·7	140	192·7	18·0	90	204·7
10·7	Flüssigkeit	193·1	18·0	100	204·8

XVIII. Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$.

Differenz der Thermometer 4·5 cm. Aussenheizung: Naphtalin 218°.

Druck	t_o	t_u	D	A	Druck	t_o	t_u	D	A
15·7	219·5	219·8	0·5	3·8	15·8	218·7	215·5	1·0	3·8
15·4	219·8	220·2	0·6	3·8	21·1	224·6	225·8	1·4	3·8
15·3	220·1	220·6	0·7	3·8	20·2	224·0	225·1	1·3	3·8
15·4	220·2	220·8	0·8	3·8	18·8	222·6	223·5	1·1	3·8
15·4	—	—	—	3·2	19·3	223·2	224·4	1·0	3·8
15·4	216·7	217·3	0·8	3·2	20·4	224·2	225·4	1·0	3·8
15·3	216·4	218·8	2·4	3·2	17·7	221·5	222·4	1·1	3·8
15·5	210·4	212·2	1·8	3·8	18·1	221·6	222·7	1·3	3·8
15·8	218·4	219·3	1·1	3·8					

Thermoelektrische Untersuchung des Temperaturverlaufes mit Apparat Fig. 3, S. 31.

Diese Messungen, von deren Resultaten sich einige Beispiele in den Figuren 6—8 graphisch dargestellt befinden, geben einen Überblick über den gesamten Verlauf der Erscheinungen. Gemäss meiner

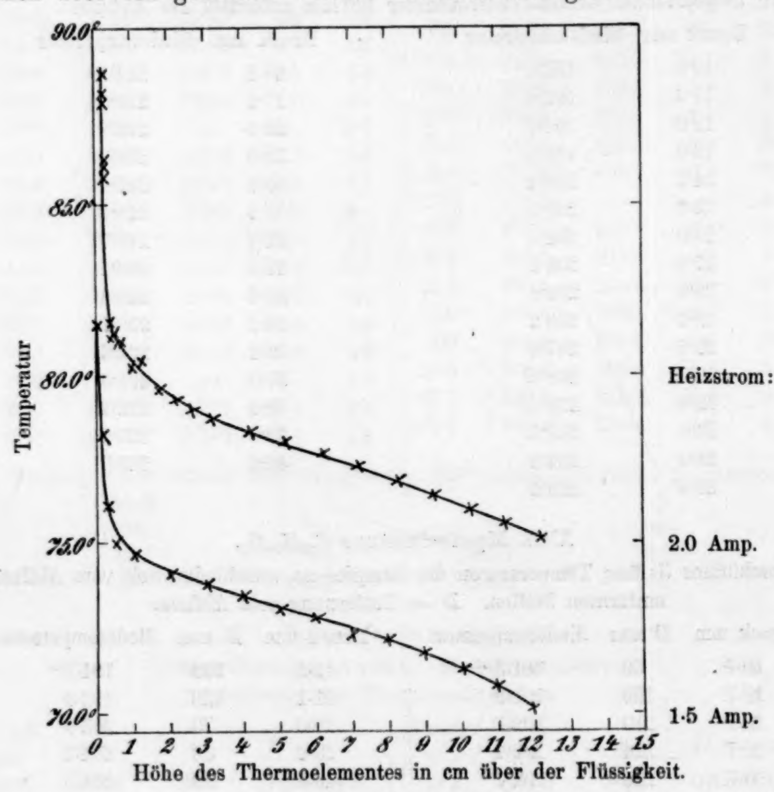


Fig. 6. Laurinsäure.

im ersten Abschnitt entwickelten Ansicht haben diese Messungen zunächst ergeben, dass sich Überhitzungserscheinungen, und zwar in unerwartet hohem Masse, stets finden. Dass sie sich (vergl. Fig. 6 u. 8) mit so grosser Schärfe und fast absoluter Konstanz herstellen lassen, liegt eben daran, dass die Substanzen keine Dampfblasenbildung mehr zeigen; denn eine solche würde die ruhige Ausbildung der Überhitzungszone naturgemäss erheblich stören. Immerhin lässt sich deren Vorhandensein auch beim Sieden unter Blasenbildung bei etwas grössern Drucken beobachten, wie z. B. Tabelle XIII und XVII auf S. 105 u. 107 zeigt. Übrigens wurden ähnliche Beobachtungen bereits von Kahlbaum in seinen „Dampfspannkraftsmessungen“[1]) mitgeteilt. — Die Ausdehnung dieser Überhitzungszone wächst naturgemäss bei Verstärkung der Heizung deutlich an, wie Fig. 6 u. 8 erkennen lassen, jedoch wird es, sowie die Dampfentwicklung ein gewisses Mass überschreitet, schwierig und schliesslich fast unmöglich, einigermassen gut stimmende Messungen zu erhalten, da die sichere Ablesemöglichkeit des Galvanometers durch momentane Temperaturschwankungen infolge Unruhigwerdens der Flüssigkeitsoberfläche völlig aufzuhören pflegt. Zum Teil liegt das auch an der gleichzeitig wachsenden Kühlungszone, die auf die Erscheinungen im geschützten Teil der Apparatur nicht ohne Einfluss ist; wie man in Fig. 6, 7 u. 8 erkennt, erhalten die Temperaturkurven nämlich noch eine weitere Richtungsänderung, wenn man in die Nähe der Kondensationsstelle kommt. Besonders charakteristisch ist in dieser Hinsicht z. B. Fig. 8 Kurve c, die trotz der schwächern Heizung etwas steiler verläuft als die Kurven desselben Blattes mit zum Teil

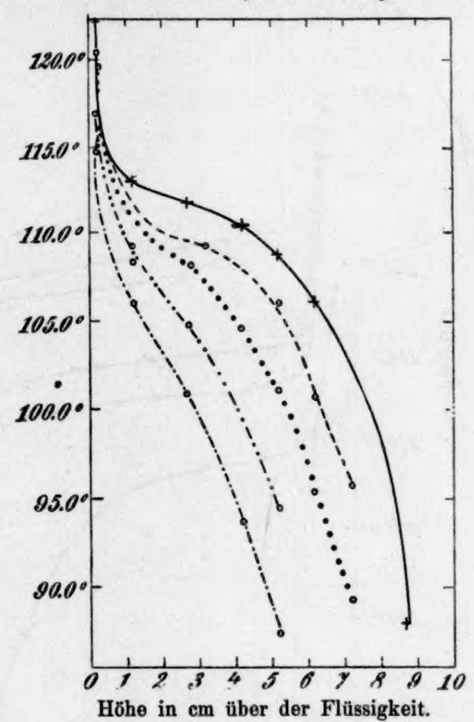
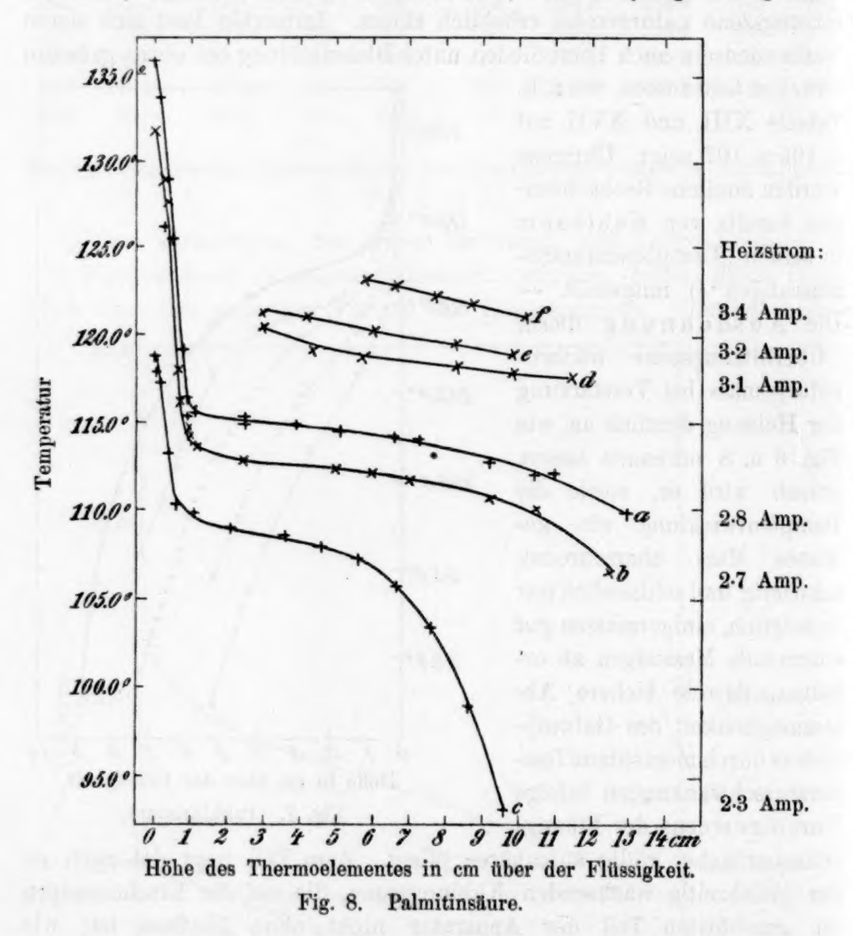


Fig. 7. Palmitinsäure.

[1]) Basel (1897), sowie Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 14 (1894); **26**, 577 (1898).

weit grösserer Heizstärke. Fig. 7 zeigt dementsprechend den Temperaturverlauf beim Anheizen der Substanz mit 2·4 Ampères; es wurde dabei möglichst schnell alle 10 Minuten einmal durchgemessen; man sieht also, dass es einige Zeit dauert, bis sich konstante Zustände hergestellt haben. Von Bedeutung ist übrigens bei den Kurven in Fig. 6 u. 8 vor allem der Umstand, dass das Mittelstück derselben, also derjenige Temperatur-



Höhe des Thermoelementes in cm über der Flüssigkeit.

Fig. 8. Palmitinsäure.

bereich, der für die praktische Temperaturmessung im Laboratorium, ebenso auch in den oben mitgeteilten Zahlenbeispielen hauptsächlich in Betracht kommt, trotz zunehmender Stärke des Heizstromes bei Ausschluss jeder Abkühlung stets dieselbe Richtung beibehält. Ein sicherer Beweis dafür, dass man es bei den entsprechenden Druckabnahmen nicht mit einem Drosselungsphänomen zu

tun hat, wie es durch zu grosse Dampfgeschwindigkeiten zustande kommen würde, dürfte sich wohl kaum finden lassen. Den Einfluss der Kondensation, der während des ganzen Verlaufes im Dewargefäss natürlich sicher ausgeschlossen ist, erkennt man erst ganz gegen Ende der Dampfsäule, wo infolge Luftkühlung ein fast plötzliches Aufhören der Dampfschicht sich durch die zweite Richtungsänderung der Kurve zu erkennen gibt. Jedoch ist gleichzeitig mit grosser Deutlichkeit zu sehen, dass der Einfluss der Kondensationszone nur ein sehr kurzes Stück zurückreicht, also den Verlauf der Druckabnahmen in einigen cm Entfernung nicht mehr merklich beeinflusst. Dieser Umstand wurde bereits oben S. 98 bei den Thermometermessungen diskutiert. Es sei übrigens noch bemerkt, dass die Temperaturmessungen durch Wärmeleitung des Thermoelementes nicht sehr merklich entstellt sind, da z. B. bei den Messungen Fig. 6 statt der sonst verwendeten Elemente aus Silber-Konstantan von 0·3 mm Drahtstärke ein solches aus 0·1 mm Kupfer-Konstantan benutzt wurde, ohne dass ein anderes Resultat gefunden worden wäre. — Beim Vergleich von Fig. 6 mit Fig. 8 ist noch zu beachten, dass der Ordinatenmassstab in Fig. 6 etwa doppelt so gross als in Fig. 8 gewählt wurde.

Auf die Messungen am Quecksilber, die ein durchaus gleiches Resultat ergeben, werde ich in einer spätern Mitteilung eingehender zurückkommen und dabei auch die zitierten Kahlbaumschen Arbeiten besprechen.

Zusammenfassung.

Es werden Apparate und Methoden angegeben, mit denen sich die Untersuchung der von Krafft entdeckten Temperaturabnahmen in Dämpfen unter geringen Anfangsdrucken verdampfter Substanzen von grösserem Molargewicht in ihrer Abhängigkeit von den verschiedensten Bedingungen durchführen lässt.

Die entsprechenden Versuche zeigen sodann, dass diese Erscheinungen tatsächlich völlig unvermeidlich und durchaus reproduzierbar sind, daher für das Verhalten besonders hochmolarer Dämpfe eine äusserst charakteristische Erscheinung darstellen.

An einigen sehr eingehend untersuchten Beispielen wird ferner ihr von mir bereits früher angedeutetes Vorhandensein auch für höhere Drucke nachgewiesen. Dieser Umstand erweist sich für Siedepunktsbestimmungen als von grösster Bedeutung, solange es sich um einigermassen hochmolare Substanzen handelt. In diesen Fällen gilt der vorwiegend nur an Substanzen von kleinerem Molargewicht er-

wiesene Satz von Gleichheit der dynamischen und statischen Methode zur Messung von Dampfspannungen immer weniger, je höher molekular die untersuchten Substanzen werden. Wie weit sich auch noch bei höhern Drucken durch Ausführung einer Korrektur dabei eine Gleichheit herbeiführen lässt, wird sich erst nach einem umfangreichen Vergleich der Resultate beider Methoden beurteilen lassen.

Zu betonen ist dabei, dass diese Erscheinungen durch mässige Kondensation um so weniger beeinflusst werden, je geringer das Molargewicht der untersuchten Substanzen ist, umgekehrt aber durch die geringste Wärmezufuhr zum Dampf erheblich vergrössert werden können.

Die von mir bereits früher als nicht ausreichend begründet nachgewiesenen Ansichten v. Rechenbergs, dass diese Erscheinungen ganz allgemein ihre Existenz einem Drosselungsvorgang verdanken sollen, werden alsdann durch die mitgeteilten Versuche in jeder Hinsicht experimentell widerlegt. Dabei wird zugleich gezeigt, dass der von ihm zu ihrer Vermeidung gemachte Vorschlag, seine Siedegefässe soweit als möglich in ein Heizbad einzusenken, experimentell nicht erprobt, daher unbegründet ist. Denn die an sich stets vorhandenen Temperaturdifferenzen vergrössern sich bei dieser Arbeitsweise ganz erheblich und unkontrollierbar.

Dagegen liess sich durch den Nachweis der Gültigkeit der Ramsay-Youngschen Siedepunktsbeziehung für die von Krafft als „Siedepunkte bei 0 mm“ mit bestimmter Steighöhe der Dämpfe bezeichneten Dampftemperaturen bei einer Hochvakuumdestillation an einer Reihe von Beispielen die Brauchbarkeit dieser Zahlenangaben dartun. Sie basieren auf dem Ersatz der auf einfache Weise nicht zu bewerkstelligenden Druckmessung durch Angabe vergleichbarer Bedingungen. Obwohl zunächst gezeigt wurde, dass man ohne weiteres bei der Krafftschen Arbeitsweise nicht annehmen darf, der im günstigsten Fall einer adiabatischen Ausdehnung unterliegende, im Anfang noch gesättigte Dampf behalte diesen Zustand in seinem weitern Verlauf dauernd bei, so erscheint diese Annahme insofern doch zulässig, weil von Krafft in ungeschützten, also eine partielle Kondensation ermöglichenden Gefässen gearbeitet wurde, daher gesättigter Dampf vorgelegen hatte.

Da die Erscheinungen durch Kondensation mässiger Grösse nicht wesentlich beeinflusst werden, so liegt im übrigen kein Grund vor, diese gänzlich zu vermeiden. Man kann im Interesse einer schnellern Destillation daher zwar die eine Kondensation praktisch völlig ausschliessen-

den Dewarschen Gefässe verwenden, wird aber am einfachsten mit Umwicklung der Destillationsgefässe mit Asbest usw., sowie Verwendung solcher Gefässe mit Kragen auskommen. Eine Messung des Druckes durch Anbringung des Manometers am Kolbenhals ist ebensowenig nötig, da auch hierdurch keine richtigen Druckangaben erzielt werden; denn der Druck nimmt ja im Kolbenhals selbst noch nach unten stark zu und wird ausserdem niemals richtig übertragen.

Als Ursachen, aus denen sich vielmehr das unvermeidliche Zustandekommen dieser Erscheinungen erklärt, kommt zunächst der Umstand in Betracht, dass die beim Sieden unter höhern Drucken gewöhnliche Bildung von Dampfblasen bei geringen Drucken völlig aufhört und wegen der beschränkten Verdampfungsfläche infolgedessen eine der willkürlich verstärkten Heizung nicht mehr entsprechende Dampfentwicklung stattfindet; die Folge davon ist eine stets sehr merkliche Überhitzung der Flüssigkeit, also Abgabe höhergespannten Dampfes als im mit der Flüssigkeit in freier Kommunikation stehenden dampffreien Raum vorhanden ist. Das Fehlen der Dampfblasenbildung hat dabei seinerseits wiederum darin seine Ursachen, dass bei geringern Drucken einer grössern Temperaturschwankung eine relativ ganz bedeutend kleinere Änderung der Dampfspannung entspricht als bei Normaldruck, wobei einerseits der hydrostatische Druck, anderseits das sehr bald eintretende völlige Fehlen von Gasresten in der Flüssigkeit und vor allem der infolgedessen sehr schwer zu überwindende Binnendruck hier noch ganz bedeutend ins Gewicht fallen.

Eine zweite Hauptursache ist sodann darin zu suchen, dass der Dampf, worauf schon bei ihren bekannten Versuchen von Ramsay und Young hingewiesen wurde, einer Energiequelle bedarf, die ihm die zu seiner mehr oder weniger schnellen Fortschaffung erforderliche Bewegungsenergie mitzuteilen in der Lage ist. Eine solche kann nur in einem durch höhere Temperatur bewirkten Drucküberschuss zu suchen sein.

In welcher Form schliesslich nun der Ausgleich und Verbrauch der aus den obigen Ursachen existierenden Druck- und Temperaturüberschüsse vor sich geht, hängt allgemein von den speziellen Diffusionsbedingungen ab. Nach dem, was man einstweilen vor allem aus den nur in zwei Beispielen mitgeteilten Gesamttemperaturverläufen, die auf thermoelektrischem Wege ermittelt worden sind, schätzen kann, liegen hier für die Diffusionskoeffizienten bei geringen Drucken ganz unerwartete Verhältnisse vor, auf die ich später zurück-

kommen werde. Vorläufig lag es mir nur daran, die unvermeidliche Existenz der diskutierten Temperaturverläufe festzustellen. Ich behalte mir also eine direkte Bestimmung der erstern, mit der ich augenblicklich bereits beschäftigt bin, einstweilen noch vor, über deren Resultat ich in Kürze hoffe berichten zu können.

Ich möchte im übrigen nicht verfehlen, den Herren Prof. Krafft für Überlassung dieses Arbeitsgebietes, Prof. Hantzsch für sein freundliches Interesse an dieser Arbeit und vor allem Herrn Privatdozent Dr. Fredenhagen vom hiesigen theoretisch-physikalischen Institut für seinen jederzeit mit grösster Bereitwilligkeit zur Verfügung gestellten Rat auch an dieser Stelle herzlichst zu danken.

Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität.

Über reine und kombinierte photochemische Reaktionen.

Von

Alfred Benrath.

(Eingegangen am 16. 5. 10.)

Die bisher untersuchten photochemischen Reaktionen kann man einteilen in reine Lichtreaktionen, das sind solche, die im Dunkeln unter sonst gleichbleibenden Bedingungen nicht verlaufen, und in katalytische Lichtreaktionen, die auch im Dunkeln vor sich gehen, durch Licht aber beschleunigt werden. Ob es sich dabei um echte Katalyse handelt, bei der das Gleichgewicht nicht verschoben wird, ist im allgemeinen noch nicht festgestellt. Geht eine katalytische Reaktion unter dem Einflusse der Reaktionsprodukte in eine reine über, so hat man eine kombinierte Lichtreaktion vor sich. Für reine und kombinierte Reaktionen sollen im folgenden einige Beispiele angeführt werden.

A. Reine Lichtreaktionen.

Die bisher gesammelten Erfahrungen lassen erkennen, dass reine Lichtreaktionen proportional der aufgenommenen Lichtenergiemenge, also bei konstanter Lichtintensität proportional der Zeit verlaufen. In einer frühern Abhandlung[1]) wies ich nach, dass die Reduktion von Ferrichlorid durch Alkohole zu dieser Klasse von Vorgängen zu rechnen ist. Ich nannte die Reaktion endoenergetisch, weil die aktinisch wirksamen Strahlen vollständig absorbiert werden, das Licht also zweifellos Arbeit leistet[2]) und nur dadurch die Umsetzung, die sich im Dunkeln nicht vollzieht, ermöglicht. Auch erhöhte Temperatur vermag die Reaktion nicht auszulösen. Die Bemerkung von Lemoine[3]) gelegentlich seiner Untersuchung über die Einwirkung von Eisenchlorid auf Oxalsäure im Licht, „die bei dieser exothermischen Reaktion freiwerdende Wärmemenge sei nicht gross genug, die Reduktion im Dunkeln weitergehen zu lassen", könnte also zu Missverständnissen An-

[1]) Journ. pr. Chem. **80**, 283 (1909).

[2]) Vgl. Ostwald Lehrbuch II, 1, S. 1087 (1909).

[3]) Compt. rend. **120**, 441 (1895).

lass geben. Die Reaktion ist endoenergetisch, denn sie kommt ohne eine bestimmte genau messbare Lichtenergiemenge nicht zustande, zugleich ist sie exothermisch, denn der Energiegehalt des Systems ist nach der Reaktion geringer als vorher. Die zur Einleitung der Umsetzung in chemische Energie verwandte Lichtmenge geht also während der Reaktion in Gestalt von Wärme wieder verloren.

In der oben genannten Abhandlung beschränkte ich mich auf die Untersuchung der Oxydation von Eisenchlorid durch Alkohole. Das Fortschreiten der Reaktion konnte nicht mittels jodometrischer Titrationen verfolgt werden, weil der bei der Oxydation des Alkohols entstehende Aldehyd aus Jodwasserstoff Jod in Freiheit setzt. Deshalb wurde die Zeit bestimmt, innerhalb welcher Lösungen bekannter Konzentration entfärbt wurden. Diese Methode habe ich zunächst bei der Untersuchung der Oxydationswirkung von Eisenchlorid auf andere organische Substanzen beibehalten. Als Lichtquelle wurde auch diesmal eine Quecksilberlampe von Heraeus verwandt. Die Lampe wurde eine halbe Stunde vor Beginn des Versuches angezündet, innerhalb welcher Zeit sie sich bekanntlich auf ausreichend konstante Lichtstärke einstellt.

Reduktion von Eisenchlorid.

Die Versuche wurden in derselben Weise wie früher, zunächst in Quarzröhrchen ausgeführt. Als reduzierende Substanzen wurden α-Oxycarbonsäuren, wie Oxalsäure, Weinsäure, Mandelsäure, Milchsäure, Apfelsäure, Zitronensäure verwandt. Die qualitativ-chemische Untersuchung dieser Vorgänge, die ergab, dass Aldehyde, Aldehydo- oder Ketosäuren entstehen, soll an anderer Stelle veröffentlicht werden. Oxalsäure konnte nur in stark salzsaurer Lösung angewandt werden, da die gelbe Farbe des Ferrooxalats sonst die Feststellung des Endpunktes der Reaktion verhindert. Die reduzierenden Stoffe wurden in so grossem Überschuss verwandt, dass die Änderung ihrer Konzentration vernachlässigt werden konnte.

Jedesmal wurden fünf Lösungen hergestellt, die in bezug auf Eisenchlorid 0·2, 0·1, 0·05, 0·025, 0·0125 normal waren, deren Konzentrationen sich also zueinander verhielten wie 16 : 8 : 4 : 2 : 1, während die Konzentration der Säuren immer gleich gross gehalten wurde. Von diesen Lösungen wurden je 10 ccm in Quarzgläschen in gleicher Entfernung von der Quarzlampe aufgestellt und belichtet.

Die Versuchsresultate sind aus folgenden Tabellen zu entnehmen. c bedeutet die Konzentration der Lösung in bezug auf Eisenchlorid,

wobei diejenige der 0·0125-normalen als Einheit genommen ist, t die bis zur Entfärbung der Lösung verflossene Zeit, c/t die Konzentration der Lösung, die c. p. in einer Minute entfärbt wird.

Versuch 1.

15 g Weinsäure, 100 ccm Lösung.

c	t	$100 . c/t$
16	245	6·47
8	120	6·67
4	65	6·15
2	35	5·88
1	17	5·88
	Mittel	6·15

Versuch 2.

21 g Zitronensäure, 100 ccm Lösung.

c	t	$100 . c/t$
16	478	3·35
8	240	3·33
4	130	3·08
2	64	3·12
1	36	2·78
	Mittel	3·13

Versuch 3.

3·2 g Oxalsäure, 7·3 g HCl, 100 ccm Lösung.

c	t	$100 . c/t$
16	240	6·67
8	122	6·56
4	61	6·56
2	33	6·06
1	17	5·88
	Mittel	6·35

Aus diesen Zahlen kann man ersehen, dass die Reduktion angenähert proportional der Zeit, also auch der zugeführten Lichtenergiemenge verläuft. Es lässt sich aber nicht verkennen, dass mit abnehmender Konzentration an Eisenchlorid die Reaktion sich verlangsamt.

Für diese Abweichung wurden zunächst als Ursachen in Betracht gezogen: Ungleichmässige Erwärmung und Sauerstoffgehalt der Flüssigkeiten, Änderung der Lichtabsorption zugleich mit der Änderung der Zusammensetzung der Lösung.

Die ungleichmässige Erwärmung kann nur geringen Einfluss haben, da bei einer Anzahl von Versuchen die Temperaturdifferenz kaum 3°

betrug und der Temperaturkoeffizient reiner Lichtreaktionen äusserst klein ist[1]).

Die Wirkung des gelösten Sauerstoffs, der Ferrosalze oxydiert, müsste sich so äussern, dass bei Beginn der Reaktion die Bildung des Ferrosalzes so lange scheinbar verzögert wird, als noch Sauerstoff im System vorhanden ist. In verdünntern Lösungen müsste diese Verzögerung verhältnismässig stärker hervortreten als in konzentriertern. Ein Versuch, der mit ausgekochtem Wasser angestellt wurde, zeigte aber, dass die Ausschaltung dieses Fehlers nicht genügt, die Abweichung zu erklären.

Zur Untersuchung des Einflusses, den Änderung der Zusammensetzung der Lösung auf die Lichtabsorption ausübt, wurde die Methode etwas abgeändert. Man musste in der Lage sein, den Gehalt der Lösung an Eisenchlorid jederzeit zu bestimmen. Das ist mit leichter Mühe jodometrisch zu bewerkstelligen. Die weiter vorgenommenen Versuche wurden folgendermassen ausgeführt.

Die Quarzröhrchen wurden mit gleich grossen Mengen der Lösung beschickt, mit paraffinierten Stopfen verschlossen und radial auf einer Scheibe befestigt, die sich vor der Lampe gleichmässig um eine horizontale Achse drehte. Glasröhrchen, die manchmal an Stelle der Quarzröhrchen benutzt werden mussten, wurden zugeschmolzen. Diese Art der Belichtung hat vor der andern manche Vorzüge. Die Reaktionsgemische werden gut durchgeschüttelt, bleiben also homogen, während sie ohne Schütteln stets an den vom Lichte direkt getroffenen Stellen ärmer an Ferrisalz sind als in den dahinter liegenden Schichten, selbst wenn der Ausgleich durch Strömung lebhaft vor sich geht. Ausserdem werden alle Gläschen gleichmässig belichtet und durch den Luftzug gekühlt, so dass 10 cm von der Lampe entfernt ihr Inhalt sich nur auf 22·5° erwärmte, als die Temperatur der sie umgebenden Luft etwa 16° betrug.

In folgenden Tabellen bedeutet t die Zeit, die vom Beginn der Reaktion an bis zu der entsprechenden Analyse verlaufen ist, t_1 die Zeitdifferenz zwischen den einzelnen Versuchen, Δ die Anzahl von ccm Thiosulfat, die zur Zeit t weniger verbraucht wurden, als zu Anfang der Reaktion, Δ_1 die Anzahl von ccm Thiosulfat, die bei jedem Zeitpunkt weniger verbraucht wurden als bei jedem vorhergehenden, Δ/t die Menge umgewandelten Stoffes pro Minute, gerechnet vom Anfangspunkt ab, Δ_1/t_1 die Menge umgewandelten Stoffes pro Minute innerhalb der einzelnen Zeitintervalle.

[1]) Vgl. Goldberg, Zeitschr. f. physik. Chemie 41, 9 (1902).

Versuch 4.

1·60 g $FeCl_3$, 15 g Weinsäure, 100 ccm Lösung. In Quarzröhren belichtet.

t	t_1	Δ	Δ_1	$100 . \Delta / t$	$100 . \Delta_1 / t_1$
15	15	0·38	0·28	1·87	1·87
30	15	0·58	0·30	1·93	2·00
47	17	0·82	0·24	1·82	1·41
120	73	2·16	1·34	1·80	1·93
183	63	3·26	1·10	1·78	1·74
303	120	5·12	1·86	1·69	1·55

Versuch 5.

0·88 g $FeCl_3$, 15 g Weinsäure, 100 ccm Lösung. In Quarzröhrchen belichtet.

t	t_1	Δ	Δ_1	$100 . \Delta / t$	$100 . \Delta_1 / t_1$
15	15	0·24	0·24	1·60	1·60
30	15	0·46	0·22	1·53	1·46
45	15	0·74	0·28	1·63	1·87
111	66	1·79	1·05	1·57	1·59
171	60	2·64	0·85	1·54	1·43
231	60	3·46	0·82	1·50	1·35

Man erkennt also auch bei diesen Versuchen eine deutliche Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmender Konzentration des Eisenchlorids.

Dass ein Einfluss der Konzentration der Weinsäure nicht vorhanden ist, wurde aus folgendem Versuch erkannt: Lösungen, die alle 1·6 g $FeCl_3$ und wechselnde Mengen Weinsäure, nämlich bzw. 15, 7·5, 3·75, 1·875 g in 100 ccm enthielten, wurden 91 Minuten lang belichtet. Der Verlust an Eisenchlorid betrug bzw. 0·233 g, 0·229 g, 0·221 g, 0·233 g, war also für die vier Lösungen nahezu gleich gross.

Es blieb nun noch die Notwendigkeit, den Einfluss des Gefässes zu prüfen, an Stelle von Quarzröhren z. B. Glasröhren anzuwenden.

Versuch 6.

15 g Weinsäure, 3·2 g $FeCl_3$ in 100 ccm Lösung. In Glasröhrchen belichtet.

t	t_1	Δ	Δ_1	$100 . \Delta / t$	$100 . \Delta_1 / t_1$
20	20	0·27	0·27	1·35	1·35
50	30	0·60	0·33	1·20	1·10
84	34	1·05	0·45	1·31	1·32
101	17	1·20	0·15	1·19	0·84
287	186	3·59	2·39	1·25	1·28
350	63	4·45	86	1·27	1·36
			Mittel	1·26	1·21

Man erkennt ein unregelmässiges Schwanken der Werte von Δ / t um einen Mittelwert, während von einem Sinken der Konstanten nicht die Rede ist.

Um die Richtigkeit dieser Beobachtung ausser Zweifel zu stellen, wurden gleichzeitig mehrere Lösungen mit verschiedener Anfangskonzentration an Eisenchlorid in Glasröhrchen belichtet, und die umgewandelte Menge in bestimmten Intervallen untersucht. Die Konstante ergab für alle denselben Wert.

Versuch 7.

I. 0·32 g $FeCl_3$.

t	t_1	Δ	Δ_1	$100.\Delta/t$	$100.\Delta_1/t_1$
62	62	0·70	0·70	1·13	1·13
107	45	1·16	0·46	1·08	1·02
142	35	1·59	0·43	1·12	1·20
			Mittel	1·11	1·12

II. 0·16 g $FeCl_3$.

t	t_1	Δ	Δ_1	$100.\Delta/t$	$100.\Delta_1/t_1$
62	62	0·70	0·70	1·13	1·13
107	45	1·20	0·50	1·13	1·11
142	35	1·59	0·39	1·12	1·12
			Mittel	1·13	1·12

Während demnach in Quarzgefässen die Geschwindigkeit der Reaktion mit Verringerung der Konzentration des Eisenchlorids abnimmt, bleibt sie in Glasgefässen konstant. Die einfachste Erklärung dieses Verhaltens ist wohl die, dass die chemisch wirksamen ultravioletten Strahlen sowohl von Glas als von Wasser stark absorbiert werden, während die von Glas durchgelassenen aktinischen Strahlen auch von Wasser nicht in beträchtlichen Mengen zurückgehalten werden. Kommen also die vom Quarz durchgelassenen Strahlen in die Lösung hinein, so werden sie nicht nur von dem Eisenchlorid, sondern auch von dem als Lösungsmittel dienenden Wasser absorbiert und so der chemischen Wirkung entzogen, und das um so mehr, je verdünnter die Lösung ist. Von Glas aber werden diese leicht absorbierbaren Strahlen schon vorher abgefangen, und die durchgelassenen werden fast vollständig zu chemischer Arbeit verbraucht.

Wie aus den Werten für die bei derselben Lichtstärke gefundenen Geschwindigkeitskonstanten hervorgeht, beträgt das Verhältnis der von Quarz durchgelassenen wirksamen Strahlen zu den von Glas durchgelassenen je nach der Beschaffenheit der Glasröhrchen 2—2·2. Reichlich 50% der wirksamen Strahlen werden also von der dünnen Glasschicht absorbiert. Dieses Verhältnis bleibt nahezu dasselbe, auch wenn man Eisenchlorid durch andere organische Stoffe, z. B. Glycerin reduziert.

Versuch 8.

10 g Glycerin, 1·6 g $FeCl_3$, 100 ccm Lösung. In Glasröhrchen belichtet.

t	t_1	Δ	Δ_1	$100.\Delta/t$	$100.\Delta_1/t_1$
99	99	0·16	0·16	0·161	0·161
244	145	0·42	0·26	0·172	0·179
315	71	0·57	0·15	0·180	0·211
437	122	0 80	0·23	0·183	0·188
614	177	1·10	0·30	0·179	0·170
800	186	1·45	0·35	0·181	0·188
				Mittel	0·183

Versuch 9.

10 g Glycerin, 1·6 g $FeCl_3$, 100 ccm Lösung. In Quarz belichtet.

t	t_1	Δ	Δ_1	$100.\Delta/t$	$100.\Delta_1/t_1$
100	100	0·42	0·42	0·420	0·420
214	114	0·86	0·44	0·402	0·387
300	86	1·20	0·34	0.400	0·395
385	85	1·50	0·30	0·385	0·353
477	92	1·81	0·31	0·380	0·337
				Mittel	0·378

Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten in Quarz und in Glas beträgt auch bei dieser Reaktion 2·1.

Zur Vergleichung der Geschwindigkeiten, mit denen Eisenchlorid durch die einzelnen Oxysäuren reduziert wird, wurden Lösungen, die in bezug auf die Säuren normal, in bezug auf Eisenchlorid 0·1-normal waren, belichtet, und die Zeit, die bis zu ihrer Entfärbung verlief, bestimmt. Es zeigte sich, dass die Umsetzungszeiten für die Lösungen von Äpfelsäure, Zitronensäure, Milchsäure, Weinsäure, Mandelsäure sich zueinander verhalten wie

$$1:1{\cdot}68:1{\cdot}81:2{\cdot}47:3{\cdot}57.$$

Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von Weinsäure und Zitronensäure, das 2·47 : 1·81 beträgt, stimmt genügend mit dem von Eder[1]) ermittelten überein, das sich wie 2·47 : 1·87 berechnet.

In schwach ionisierenden Lösungsmitteln, z. B. Aceton, verläuft die Reduktion des Eisenchlorids durch Oxysäuren bedeutend langsamer als in Wasser. Oxalsäure wurde innerhalb zweier Tage sehr langsam, Mandelsäure kaum merklich oxydiert. Die Annahme Roloffs[2]), nach der es sich bei solchen Reduktionen um Ionenwirkungen handelt, in unserm Fall also um den Übergang von $Fe^{\cdots}$ in $Fe^{\cdot\cdot}$, gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit.

[1]) Ber. d. K. K. Akad. d. Wiss. in Wien **82**, [2] (1880).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 337 (1894).

B. Kombinierte Lichtreaktionen.

Als reine Lichtreaktionen wurden solche definiert, die im Dunkeln unter sonst gleichen Bedingungen nicht vor sich gehen, und im Licht proportional der aufgenommenen Lichtenergiemenge verlaufen. Katalytische Lichtreaktionen vollziehen sich auch im Dunkeln, werden aber durch Licht beschleunigt. Es ist nun denkbar, dass eine katalytische Reaktion unter dem Einflusse der Reaktionsprodukte in eine reine Lichtreaktion übergeht. Dieser Fall würde eine kombinierte Lichtreaktion darstellen. Als solche muss die Einwirkung von Brom auf hydroxylhaltige Substanzen aufgefasst werden. Prinzipiell sind diese Verhältnisse von Roloff[1]) aufgeklärt worden, der fand, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Brom auf Oxalsäurelösung mit zunehmender Konzentration des Bromwasserstoffs abnimmt, dass sie im Dunkeln gleich Null wird, wenn alles freie Brom mit Br'-Ionen das komplexe Ion Br_3' gebildet hat, während sie im Lichte langsam fortschreitet, bis alles Br_3' in Br' verwandelt ist. Die Umwandlung von Br_2 in $2Br'$ ist eine katalytische, die von Br_3' in $3Br'$ eine reine Lichtreaktion.

Da Roloff keine aktinisch wirksame konstante Lichtquelle zur Verfügung stand, so hat er die beiden Reaktionen nicht quantitativ voneinander gesondert, wohl aber darauf hingewiesen, dass die „eigentliche Lichtwirkung" mit Zunahme der Br_3'-Konzentration steigt. Aber auch bei der Umrechnung seiner Versuchsergebnisse findet man, dass die in der Zeiteinheit umgewandelte Menge Brom konstant wird, wenn genügend Br'-Ionen anwesend sind. Da das Br_3'-Ion leicht dissoziiert, so ist zu seiner Bildung ein grosser Überschuss von Br'-Ion in der Lösung notwendig. Folgende Tabellen enthalten die Umrechnung von Roloffs Zahlen. Die Bezeichnungsweise ist dieselbe wie in den oben angeführten Tabellen.

Versuch 1a (S. 358).		Versuch 2a (S. 359).		Versuch 7a (S. 362).	
Ohne Zusatz		Zusatz von HBr		Zusatz von KBr	
$\Delta/t \cdot 10^3$	$\Delta_1/t_1 \cdot 10^3$	$\Delta/t \cdot 10^3$	$\Delta_1/t_1 \cdot 10^3$	$\Delta/t \cdot 10^3$	$\Delta_1/t_1 \cdot 10^3$
1·1	1·1	0·118	0·118	0·166	0·166
0·55	0·40	0·111	0·105	0·138	0·127
0·33	0·146	0·094	0·081	0·131	0·137
0·22	0·122	0·085	0·044	0·122	0·088
0·103	0·060	0·083	0·062	0·108	0·089
0·131	0·063				

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 346 (1894).

Aus den letzten Zahlen der Kolonnen geht die Konstanz der in der Zeiteinheit umgewandelten Brommengen in Gegenwart von viel Br'-Ion deutlich hervor.

Um diese Konstanz zweifellos festzustellen, liess ich Brom zuerst ohne, dann mit Zusatz von Bromwasserstoff auf Weinsäurelösung einwirken. Es sei erwähnt, dass der Bromwasserstoff photochemisch hergestellt wurde durch Einwirkung des Lichtes auf mit Brom beladenen Wasserstoff, der eine mit kleiner Flamme erhitzte Quarzröhre durchströmte[1]).

Versuch 10.

15 g Weinsäure, 1 g Brom, 100 ccm Lösung. In zugeschmolzenen Glasröhren belichtet.

t	t_1	Δ	Δ_1	$100 \, . \, \Delta_1/t_1$	
20	20	1·83	1·83	9·2	
40	20	3·50	1·67	8·4	
60	20	4·44	0·94	4·7	
80	20	5·24	0·80	4·0	
100	20	5·90	0·66	3·3	
120	20	6·72	0·82	4·1	Mittel 3·6
140	20	7·32	0·60	3·0	
160	20	8·00	0·68	3·4	

Versuch 11.

15 g Weinsäure, 1·6 g HBr, 1 g Br_2, 100 ccm Lösung.

t	t_1	Δ	Δ_1	$100 \, . \, \Delta_1/t_1$
71	51	0·28	0·28	0·55
98	47	0·63	0·35	0·74
143	45	0·95	0·32	0·71
196	53	1·29	0·34	0·64
311	105	2·03	0·74	0·71
360	49	2·36	0·33	0·68
			Mittel	0·66

Versuch 12.

15 g Weinsäure, 2·6 g HBr, 1 g Br, 100 ccm Lösung.

t	t_1	Δ	Δ_1	$100 \, . \, \Delta_1/t_1$
35	35	0·23	0·23	0·66
95	60	0·65	0·42	0·70
218	123	1·55	0·90	0·73
319	101	2·20	0·66	0·64
406	87	2·76	0·56	0·64
			Mittel	0·67

Die Konstanz der Werte Δ_1/t_1 tritt in Roloffs Versuchen von Anfang an nicht so deutlich hervor, weil er absichtlich wenig Br'-

[1]) Vgl. Kastle u. Beatty, Amer. Chem. Journal **20**, 159—163 [1898].

Ionen zu der Lösung hinzusetzte, um die Lichtreaktion mit der im Dunkeln vor sich gehenden vergleichen zu können.

Zusammenfassung.

Die Reduktion von Eisenchlorid durch hydroxylhaltige organische Substanzen ist eine reine Lichtreaktion, die proportional der aufgenommenen Lichtmenge verläuft.

Die Oxydationswirkung von Brom auf Oxalsäure und Weinsäure ist als kombinierte Lichtreaktion anzusehen, indem die Umwandlung von Br_2 in $2Br'$ als katalytische, die von Br_3' in $3Br'$ als reine Lichtreaktion verläuft.

Königsberg i. Pr., Chemisches Laboratorium der Universität.

Bücherschau.

The Theory of Valency by I. Newton Friend (Text-Books of Physical Chemistry edited by Sir William Ramsay). XIV + 169 S. Longmans, Green & Co. 1909. Preis sh 5.—.

Der Band bringt zunächst eine geschichtliche Einleitung, die von Lavoisier, Daltor und Berzelius zu den ersten Ansätzen der Konstitutionslehre bis Kolbe und Crum Brown führt. Ein Kapitel behandelt dann die Grundlegung durch Frankland, Couper und Kekulé. Es kommt das periodische Gesetz mit seinen Ausnahmen, der Kohlenstoff und Thieles Theorie. Alsdann werden die Valenzen in den verschiedenen Gruppen der Tabelle Meyer-Mendelejew von der nullten bis zur achten behandelt. Den Beschluss machen drei Kapitel über die Theorie von Werner, die elektrochemischen Theorien und die physische Ursache und Natur der Valenz.

Die Behandlung ist wesentlich kurz berichtend und dadurch trocken, oft dürftig. Wenn der Verfasser entschlossen eine viel umfangreichere Anlage gewählt hätte, hätte er vielleicht ein viel besseres Buch geschrieben. Aber vielleicht auch nicht. *W. O.*

Recueil d'Oeuvres de Léo Errera. Botanique générale, Bd. I 318 S., Bd. II 341 S. Mélanges; vers et prose 222 S. Bruxelles, H. Lamertin. 1908. — **Notice sur Léo Errera** par L. Fredericq et I. Massart. 153 S. Bruxelles, Hoyer. 1908.

Den Lesern dieser Zeitschrift ist die sympathische Gestalt des viel zu früh gestorbenen Botanikers nicht fremd, da an dieser Stelle mehrfach über die Arbeiten zu berichten war, durch welche dieser vielseitige Forscher sich auch an der Lösung unserer Probleme beteiligte. Die vorliegenden Bände vervollständigen nach allen Seiten das Bild, das wir uns schon nach jenen ältern Publikationen von seinem mannigfaltigen, mit ursprünglicher Leidenschaft allen wissenschaftlichen Interessen hingegebenen Geiste machen konnten, und lassen insbesondere auch den ästhetisch-literarischen Zug hervortreten, vermöge dessen er nicht nur überaus reichlich zu produzieren, sondern auch seinen Arbeiten einen charakteristisch gewinnenden Zug künstlerischen Reizes zu geben vermochte.

Das an letzter Stelle in der Überschrift genannte biographische Büchlein enthält in wünschenswerter Fülle die Nachweise für die Ausbildung dieses besonderen Geistes. Die väterliche Linie zieht sich aus Spanien und Syrien über Venedig nach Brüssel, die mütterliche (Oppenheim) aus Frankfurt; beide jüdischen Blutes. Die Familie ist sehr reich, doch erzog die Mutter Leos, eine geistig hochstehende Frau, ihre beiden Söhne derart, dass sie „nicht nach Geld riechen", und scheute vor konsequenter Strenge nicht zurück. Für die wissenschaftliche Entwicklung der Kinder wurde alles Erdenkliche getan, wobei auf die Bestätigung eigener Arbeit besonders acht gegeben wurde; kurz, wir haben es hier mit einem Falle zu tun, bei welchem nicht nur guter Wille, sondern auch Einsicht die besten Bedingungen herzustellen bemüht waren, um dem jungen Geiste die freie und ausgiebige Entwicklung zu sichern. Dieser ging dadurch ausserordentlich ins

Breite und umfasste mit gleichem Interesse die Mathematik und Naturwissenschaften, wie Latein und Griechisch; Versemachen war eine Lieblingsbeschäftigung. Doch hob sich bald das Interesse für die Botanik durchschlagend heraus; während zweier Jahre werden alle Geschenke gespart, um ein Mikroskop zu kaufen, und unter werktätiger Hilfe der Mutter wird ein Herbarium angelegt und auf das mannigfaltigste vermehrt.

Mit 16 Jahren bezog Leo die Universität Brüssel. Nach einem Versuch mit der dort verzapften Fachphilosophie, die ihn abstiess, wandte er sich bald ganz der geliebten Botanik zu, erwarb 1877 den Grad eines Kandidaten und 1879 den eines Doktors und ging dann nach Deutschland, um seinem Studium die letzte Vollendung zu geben; insbesondere wurde er durch Sachs in Würzburg beeinflusst, bei dem er seine Doktorarbeit machte; 1884 erhielt er an der heimischen Universität seine erste Anstellung. Hier zeigte sich bald eine ungewöhnliche Lehrbegabung, die mit ganz ausserordentlicher Sorgfalt in der Vorbereitung seiner Vorlesungen verbunden war. Da die Unterrichtsmittel damals alles zu wünschen übrig liessen, baute er, nachdem er sich jahrelang mit ungenügender Unterkunft für die von ihm eingeführten experimentellen Kurse beholfen hatte, auf eigene Kosten (aber ohne sich zu nennen) ein vorzüglich ausgestattetes Institut, in welchem er nach dem Vorbilde, das er in Deutschland kennen gelernt hatte, nicht nur eigene Arbeiten in grosser Zahl durchführte, sondern auch zahlreiche Schüler zu erfolgreichen Forschern heranbildete.

Auch in seinen wissenschaftlichen Arbeiten kennzeichnet sich dieselbe Mannigfaltigkeit der Interessen, die er bei seiner persönlichen Entwicklung betätigt hatte. Er las nicht nur alles, sondern machte sich auch von allem Auszüge und ordnete sie, so dass er bald als zuverlässige Auskunftsstelle von allen seinen Bekannten benutzt wurde. Vielleicht hat gerade diese Seite seines Wesens ihn verhindert, kapitale Entdeckungen zu machen, die sich auf solchen Wegen zu finden pflegen, die von niemand begangen werden.

Der Berichterstatter muss sich versagen, die mancherlei psychographischen Erörterungen anzustellen, zu denen dieses Material Gelegenheit böte. So sei die Erzählung damit abgeschlossen, dass Leo Érrera im 48. Lebensjahre, ohne dass seine unausgesetzte und mit leidenschaftlicher Hingabe durchgeführte Arbeit ihn gesundheitlich geschädigt zu haben scheint, infolge einer Embolie im Gehirn plötzlich seiner Familie und seinen Arbeiten entrissen wurde. Während er mit den Seinen sich im Park erging, fühlte er sich plötzlich unwohl, versuchte, sich zu setzen, und war dahingegangen, ehe irgendwie an Hilfe gedacht werden konnte.

W. O.

Outlines of Physical Chemistry by George Senter. London, Methuen & Co. 1909. Preis 3 sh. 6 p.

Das lebhafte Interesse, mit welchem die physikalische Chemie in den Ländern englischer Zunge gepflegt wird, beschränkt sich keineswegs auf die neuerungswilligen Amerikaner, sondern findet sich ebenso entwickelt bei den konservativen Engländern; beide Länder übertreffen bezüglich des Anteiles, den sie diesem Gebiet für den allgemeinen chemischen Unterricht einräumen, nicht unerheblich Deutschland, das engere Vaterland dieses Gebietes. Dies rührt, wie bekannt, von der unverhältnismässigen Entwicklung der organischen Chemie bei uns her, die

durch den Riesenbedarf der Technik an entsprechend ausgebildeten Fachleuten aufrecht erhalten wird. Dieses Interesse reflektiert sich in der englischen Literatur durch die Veröffentlichung zahlreicher Lehrbücher für alle Stufen und Preise, denen meist das Prädikat gut gegeben werden kann, und aus denen auch wir gelegentlich Gutes lernen können.

Das vorliegende Buch gehört sicherlich zu dieser Klasse und nimmt sogar einen stattlichen Rang unter ihnen ein. Der Inhalt ist durchweg klar und sicher dargestellt, und die Rücksicht auf einen relativ geringen Betrag von Vorbildung des Studenten ist nicht nur äusserlich vorhanden, sondern macht sich in dem ganzen Charakter geltend. Das Verfahren, durch zahlreiche Rechenbeispiele den Inhalt der Formeln dem Schüler geläufig zu machen, hat der Berichterstatter selbst seinerzeit als sehr zweckmässig erproben können, als er in einer Mittelschule Physik fast ohne Apparat unterrichten musste. Sehr gut in solchem Sinne, ja noch besser, wenn auch etwas zeitraubender ist die graphische Darstellung der vorhandenen Beziehungen in rechtwinkligen Koordinaten. Dadurch wird der Schüler erfolgreich darauf hingeleitet, bei späterer selbständiger Arbeit immer gleich eine solche Darstellung seiner Beobachtungen vorzunehmen. Schon eine ziemlich rohe Darstellung (ich pflegte meinen Studenten Notizbücher mit quadriertem Papier zu empfehlen), gibt reichliche Belehrung und macht insbesondere auf Versehen und abnorme Fehler (irrtümliche Ablesungen u. dgl.) aufmerksam.

W. O.

Die edlen und die radioaktiven Gase von Sir William Ramsay. Vortrag, gehalten im Österreichischen Ingenieur- und Architekten-Verein in Wien. 39 S. Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft, 1908. Preis M. 1.40.

Bekanntlich hat die Wiener Akademie von ihren Radiumschätzen einen hübschen Teil in die Hände William Ramsays gelegt, mit dem Bewusstsein, dass das Material schwerlich irgendwo zweckmässiger untergebracht sein kann, als hier. Gewissermassen um persönlich seinen Dank abzutragen, hat der in der ganzen Welt heimische Forscher in Wien einen Vortrag gehalten, der hier in hübsch ausgestatteter Ausgabe mit zahlreichen Abbildungen aller Art (deren technische Ausführung allerdings gelegentlich noch weitern Wünschen Raum gibt) vorliegt. Den Inhalt wird der Leser zweifellos lieber unmittelbar als durch einen Bericht kennen lernen; so genügt der Hinweis auf das interessante Heftchen. *W. O.*

Aus der Werkstatt berühmter Forscher. Allgemeinverständliche erläuternde Abschnitte aus den Werken hervorragender Naturforscher aller Völker und Zeiten, bearbeitet von A. Dannemann. Dritte Auflage des ersten Bandes des Grundriss der Geschichte der Naturwissenschaften. XII + 430 S. Leipzig, W. Engelmann, 1908. Preis M. 6.—.

Den Lesern der Zeitschrift ist dieses Werk aus der Besprechung der frühern Auflage wohlbekannt. Es ist sehr erfreulich, dass die hier gesammelten Fundamentalstücke durch ihre so schnelle Verbreitung die Neigung, die grossen Männer unmittelbar und nicht in dem Bilde der Lehrbuchsautoren kennen zu lernen, weiter und weiter entwickeln. Der Verfasser weist selbst nachdrücklich darauf hin, dass die „Klassiker der exakten Wissenschaften“ das bequemste und billigste Mittel sind, ein solch unmittelbares Kennenlernen zu ermöglichen. *W. O.*

Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege von J. Formanek unter Mitwirkung von E. Grandmougin. Zweite, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. Erster Teil. VII + 257 S. Berlin, J. Springer, 1908. Preis M. 12.—.

Die erste Auflage dieses nützlichen Werkes ist an dieser Stelle seinerzeit anerkennend besprochen worden. Der Erfolg dieses Versuches hat den Verfasser veranlasst, inzwischen der Methode alle ihm mögliche Entwicklung zu sichern, wobei er sich der ausgiebigen Hilfe seitens der Grossindustrie der Farbstoffe zu erfreuen hatte, für welche dieses Hilfsmittel natürlich von grösstem Werte ist.

Der Inhalt des vorliegenden ersten Bandes der Neuauflage bezieht sich auf die allgemeine und theoretische Seite der Sache. Er bringt eine Einleitung über Beständigkeit und Veränderlichkeit der Absorptionsspektra bezüglich Lösungsmittel, Konzentration, Temperatur, Fremdstoffe, andere Farbstoffe. Es folgt ein kurzes Kapitel über das Spektroskop, in welchem ein für die vorliegenden Zwecke konstruiertes Gitterspektroskop von Zeiss beschrieben wird, dessen Teilung und Schraubentrommel unmittelbar Wellenlängen ablesen lässt. Ferner ein längeres, über die konstitutiven Beziehungen der Absorption, in welchem vielerlei Einzelheiten gegeben sind, die aber doch wohl noch der zusammenfassenden Hand bedürfen. Eine ausgedehnte Übersichtstafel der kennzeichnenden Erscheinungen in den verschiedenen Farbstoffgruppen macht den Beschluss.

Für den zweiten Teil ist die systematische Zusammenstellung des Verhaltens der einzelnen Farbstoffe vorgesehen. *W. O*

Recherches théoriques et expérimentales sur la constitution des spectres ultraviolets d' étincelles oscillantes par E. Néculcéa. 220 S. Paris, A. Hermann, 1908.

Dies ist eine sehr sorgsame und umfassende Arbeit über den im Titel bezeichneten Gegenstand. Sie beginnt nach einer geschichtlichen Einleitung mit einer Diskussion der Herstellung der Spektren und geht zu einer Untersuchung des elektrischen Funkens über, aus der sich der Vorzug der oscillierenden Entladungen ergibt. Deren Ergebnisse sind von der vorhandenen Selbstinduktion massgebend bestimmt, auf deren Erforschung sich dann auch die Arbeit zuspitzt.

Vorher ist noch eine ausführliche physikalische Theorie des Spektralapparates gegeben, welche die Unzulänglichkeit der alten linearen Optik auch in diesem Falle erweist und durch eine Beugungstheorie nach der Art der Abbeschen ersetzt werden muss.

Es folgt eine eingehende Beschreibung des nach den gefundenen Grundsätzen konstruierten Apparates und seiner Benutzungsweise. Da es sich um Spektren im extremen Ultraviolett handelt, so sind diese Arbeiten äusserst mühsam, da man die unmittelbare Beobachtung durch photographische Aufnahmen ersetzen muss. Was endlich die erlangten Ergebnisse anlangt, so entziehen sie sich wegen ihrer Mannigfaltigkeit und verwickelten Beschaffenheit der Berichterstattung. So muss die Angabe genügen, dass die Elemente *Cd*, *Zn*, *Tl*, *Pb*, *Sn*, *Sb*, *Cu*, *Ag* und *Ti* untersucht worden sind, wobei sich ergab, dass die Spektren im allgemeinen aus mehrern Klassen von Linien bestehen, die sich in den Änderungen der Selbstinduktion im Funkenkreise gegenüber verschieden verhalten. *W. O.*

Die Absorption von Gasen durch Holzkohle.

Von

Ida Frances Homfray[1].

(Mit 18 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 4. 10.)

Historisches.

Die ursprüngliche Entdeckung der Absorption von Gasen durch Holzkohle rührt von Scheele und Fontana her. Durch einen merkwürdigen Zufall scheinen sie die Beobachtungen unabhängig voneinander, um das Jahr 1777 gemacht zu haben.

Die selektive Natur der Absorption wurde sofort wahrgenommen, und während des nächsten halben Jahrhunderts ist über den Gegenstand eine beträchtliche Menge von Arbeiten veröffentlicht worden, in denen die qualitativen Beziehungen sowohl in bezug auf das Absorptionsvermögen verschiedener Arten von Holzkohle als auch hinsichtlich deren Wirkung auf verschiedene Gase und Dämpfe ziemlich erschöpfend festgestellt wurden. Die ersten quantitativen Messungen stellte de Saussure an, der es auch unternahm, die Absorption derselben Gase durch Wasser zu ermitteln. Er bewies in entscheidender Weise die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes für letztern Fall und wies darauf hin, dass es auf das Gleichgewicht zwischen Gasen und Holzkohle nicht anwendbar sei. Später wurde der Gegenstand von John Hunter und auswärts von Chappuis, Joulin und Keyser wieder aufgenommen. Ersterer Autor veröffentlichte eine Reihe von Abhandlungen in dem Journal of the Chemical Society, die sich auf verschiedene Zweige des Gegenstandes bezogen.

Ostwald gibt in der letzten Auflage seines Lehrbuches (1906) Einzelheiten dieser Messungen und versucht die Umrechnung von einigen der Kurven im Sinne späterer Arbeiten. Es zeigt sich aber, dass die Zahlen zur Ableitung allgemeiner quantitativer Beziehungen nicht geeignet sind.

Es ist unwahrscheinlich, dass die Holzkohle vor dem Versuch überhaupt gründlich von der Luft befreit war, denn Chappuis gibt

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

in dem interessanten Bericht über seine Arbeit für seine Holzkohle eine Dichte an, die geringer ist, als diejenige des Wassers, ein Resultat, das sicherlich unwahrscheinlich ist, aus welchem Material immer die Kohle hergestellt sein mochte. Es wird sich aus dem Folgenden ergeben, dass die Dichte luftfreier Kokosnusskohle in verschiedenen sehr gut übereinstimmenden Beobachtungen zu 1·67 ermittelt worden ist.

Die Änderung der Absorption mit der Temperatur wurde ebenfalls untersucht, insbesondere von Hunter, aber das damals zugängliche Bereich lag praktisch nur zwischen den Grenzen von 0 und 100°, und bis in die letzten Jahre beschränkte sich die praktische Nützlichkeit der Entdeckung auf die Befreiung des Wassers von gelösten Gasen und die Entfärbung von Lösungen, die geringe Mengen farbiger Verunreinigungen enthielten.

Erst als die Einführung der flüssigen Luft in der chemischen und physikalischen Forschung eine Umwälzung hervorgebracht hatte, wurde der Wert des sehr grossen Temperaturkoeffizienten der Absorption erkannt, und das Interesse an der Frage durch Sir James Dewars viele schönen Versuche über die Herstellung hoher Vakua mittels durch flüssige Luft gekühlter Holzkohle geweckt.

Seit jener Zeit sind sowohl von ihm wie auch von andern viele Abhandlungen über diesen Gegenstand publiziert worden. Die neuern Untersuchungen sind indessen hauptsächlich zu dem Zweck ausgeführt worden, den maximalen Betrag der Absorption bei der Temperatur der flüssigen Luft und ungefähr bei Atmosphärendruck und bei Verwendung ziemlich grosser Holzkohlenmengen zu bestimmen. Es zeigt sich aber, dass die Ergebnisse verschiedener Beobachter sehr erheblich voneinander abweichen.

Es wird sich später ergeben, dass dies für wissenschaftliche Messungen gerade die wenigst günstigen Bedingungen sind. Die Verwendung unvollkommen gereinigter und evakuierter Holzkohle und die Tatsache, dass Material von verschiedenem Ursprung und verschiedener Glühtemperatur erheblich verschiedenes Absorptionsvermögen zeigt, hat zu dem allgemeinen Glauben geführt, dass bestimmte Gesetze nicht aufgestellt werden könnten. Die quantitative Untersuchung ist daher fast völlig vernachlässigt worden. Die allgemein angenommene Hypothese, dass die Erscheinungen ausschliesslich auf Oberflächenverdichtung beruhen, ist unfruchtbar, da die Grössen, die bei der Anwendung der von Gibbs und andern aufgestellten Gesetze in Frage kommen, im Falle der Holzkohle—Gassysteme nicht bestimmbar sind. Es scheint daher, dass, vom wissenschaftlichen Standpunkt aus, man sich dieser

Erklärung nicht bedienen sollte, solange nicht andere Möglichkeiten untersucht worden sind und sich als unzureichend erwiesen haben.

Der Zweck dieser Untersuchung war erstens, genaue systematische Messungen innerhalb eines möglichst weiten Temperatur-, Druck- und Konzentrationsbereiches zu erhalten. Zweitens, hieraus einige Verallgemeinerungen abzuleiten, die diese sonst unzusammenhängenden Zahlen miteinander verbinden sollten. Schliesslich können diese Beziehungen, wenn sie einer beträchtlichen Zahl verschiedener Fälle gemeinsam sind, dazu benutzt werden, einiges Licht auf die Natur der Absorptionserscheinungen, mit denen wir uns befassen, zu werfen. Es ist zu hoffen, dass diese Bestrebungen wenigstens einigermassen ihr Ziel erreicht haben.

Allgemeine Betrachtungen.

Vor der Erörterung der erhaltenen Resultate scheint es ratsam, einige der Theorien zu betrachten, die aufgestellt worden sind, um die grossen Gasvolumina zu rechtfertigen, zu deren Absorption ein kleines Volumen von Holzkohle befähigt ist, und um die Tatsache zu erklären, dass die das Gleichgewicht regelnden Bedingungen keine Übereinstimmung mit den Gesetzen der verdünnten Lösungen zeigen.

Es bestehen hauptsächlich drei Hypothesen:

1. Chemische Verbindung.

Diese Ansicht ist nicht von vielen Autoren vertreten worden, aber einige wenige halten an ihr sehr fest, hauptsächlich aus dem Grunde, dass die während der Verdichtung entwickelte Wärme diejenige übertrifft, die der latenten Wärme des Gases zugeschrieben werden kann. Die kalorimetrischen Messungen sind vorwiegend von Dewar ausgeführt worden, der aber offenbar dieser Auffassung nicht zustimmt.

Unter chemischer Verbindung in diesem Sinne muss natürlich nicht die Bildung einer beständigen Verbindung in einer praktisch irreversiblen Reaktion verstanden werden, sondern vielmehr eine temporäre Vereinigung von Molekülen, wie sie in der Hydrattheorie der Lösungen angenommen wird. Mögliche Formeln sind von Vaubel[1]) vorgeschlagen worden, aber es scheint uns, dass das Bestehen oder Nichtbestehen dieser Aggregate nicht bewiesen werden kann, und dass die Annahme für die Verbindung der experimentellen Ergebnisse von geringem oder gar keinem Nutzen ist. Es ist aber zu vermuten, dass das Eintreten einer chemischen Verbindung sich beim Argon auf ein

[1]) Journ. f. prakt. Chemie (1906).

Mindestmass beschränken wird, da sich dieses Gas bisher allen bekannten Methoden zum Herbeiführen von Reaktionen, einerlei ob bei hohen oder niedrigen Temperaturen, widersetzt hat. Daher ist dieses Gas zu den ersten Versuchsreihen auserwählt worden. Ein Vergleich der isothermen Diagramme für Argon und für die andern benutzten Gase zeigt indessen, dass die Unterschiede keineswegs von der Grössenordnung sind, die man hätte erwarten sollen, falls chemische Wirkungen den bestimmenden Einfluss ausübten. Es sei auch bemerkt, dass am Schluss einiger Versuche mit Sauerstoff, als das Gas ausgepumpt wurde, die letzten 50 ccm von ungefähr 300 ccm, die einige Wochen mit der Holzkohle in Berührung gestanden waren, analysiert worden sind. Nur 0·4 ccm wurden von Kalilauge absorbiert, und CO war nicht vorhanden, obgleich dieser Teil des Gases praktisch alles gebildete CO_2 und CO enthalten haben müsste. Es muss daher geschlossen werden, dass unter den in diesen Versuchen vorhandenen Bedingungen Verbindung nicht in merklichem Masse stattfindet. Wenn man nach der Analogie mit Reaktionen zwischen Gasen schliesst, so ist es wahrscheinlich, dass die Gegenwart von Feuchtigkeitsspuren im Gas oder in der Holzkohle von wesentlicher Bedeutung sind, da de Saussure unter anderm bestimmte Verbindung beobachtet und gemessen hat.

2. Adsorption oder Oberflächenverdichtung.

Diese Hypothese ist die meist angenommene, und ihre Anwendbarkeit auf die erörterten Fälle wird tatsächlich häufig als anerkannt betrachtet. Nach dieser Anschauung bringt die Oberflächenenergie an der Grenze zwischen dem festen Stoff und dem Gase eine Reihe von Verdichtungsschichten hervor, deren Dichte mit der Entfernung von der festen Oberfläche abnimmt, so dass ein kontinuierliches Gleichgewicht zwischen der hochverdichteten innern Schicht und dem freien Gas im Gefäss entsteht. Die sehr beträchtliche Grösse der Gasmenge, die Holzkohle auf diese Weise zurückzuhalten imstande ist, wird durch die grosse Oberfläche erklärt, welche die die Kohle durchsetzenden winzigen Poren darbieten. Die Verdichtungsschicht hat daher eine sehr grosse Ausdehnung, und ihre Dicke ist wahrscheinlich nur von der Dimension weniger Moleküle, wie bei einer Flüssigkeits-Dampfoberfläche.

Die Wirkung wird daher der rein geometrischen Gestalt des absorbierenden Stoffes zugeschrieben, und ähnliche Erscheinungen sollten überall zu beobachten sein, wo das Verhältnis von ausgesetzter Oberfläche zur Masse sehr gross ist.

Es ist richtig, dass sehr viele poröse Stoffe diese Eigenschaft tatsächlich besitzen und in zunehmendem Masse, je kleiner die Poren sind.

Warum aber gilt dasselbe nicht auch von Kristallen? Kristallinische Substanzen können in die Gestalt von Teilchen gebracht werden, deren Durchmesser sicherlich geringer ist, als derjenige der Poren einer ziemlich grobkörnigen Holzkohle. Und dennoch geben diese kristallinischen Stoffe, wenn sie geschmolzen oder aufgelöst werden, keine Luft ab, abgesehen von derjenigen, die von ihnen rein mechanisch eingeschlossen werden kann. Natürlich ist in diesem Falle die Oberfläche konvex anstatt konkav, und Kapillarwirkung (die von der Gegenwart von Flüssigkeit abhängt) kommt nicht ins Spiel. Prof. Trouton und Fräulein Pool haben indessen für Flanell den Durchmesser der Kapillarröhrchen ausgerechnet, welche erforderlich wären, um die beobachtete Verminderung des Dampfdruckes von Wasser zu bewirken, und der erhaltene Wert ist von der Ordnung molekularer Dimensionen, ein Umstand, der zeigt, dass die Kapillareffekte zur Erklärung der Ergebnisse völlig unzureichend sind.

3. Die letzte Hypothese, diejenige der Lösung, scheint die geringsten Schwierigkeiten darzubieten und mit den Ergebnissen der vorliegenden Versuche am besten übereinzustimmen.

Damit ist natürlich nicht die elektrolytische Dissociation gemeint, sondern die gegenseitige Durchdringung und die Bildung einer homogenen Phase, wenigstens bei mässigen Konzentrationen. Bei sehr niedrigen Temperaturen oder sehr hohen Konzentrationen ist es wahrscheinlich, dass der Zeitfaktor mit in Betracht kommen kann, und dass sich Diffusionssäulen ausbilden können, durch die das Gleichgewicht nur sehr langsam hergestellt wird.

Die meisten Autoren haben für die isothermen Kurven irgend eine Art von exponentiellen oder logarithmischen Ausdrücken vorgeschlagen, ähnlich denjenigen, die, wie sich gezeigt hat, bei der Absorption von Farbstoffen aus Lösungen die Beziehung zwischen den Konzentrationen in der flüssigen und der festen Phase mit ziemlich grosser Genauigkeit darstellen.

Formeln von der Gestalt:

$$\log p = n \log C + a$$

und:

$$p = n \log C + a$$

sind durch Auftragen der experimentellen Zahlen in logarithmischem und semilogarithmischem Papier geprüft worden. In kaum irgend einem Falle aber ist eine gerade Linie erhalten worden. Diese Frage wird

später erörtert werden, und dort soll auch eine Erklärung vorgeschlagen werden.

Bei der Betrachtung der Frage vom Standpunkte der Lösung aus, wird immer angenommen, dass die Bedingungen mit denjenigen einer verdünnten Lösung vergleichbar sein sollten, und dass eine Abweichung von den van 't Hoffschen Gesetzen, die solche Gleichgewichte beherrschen, ein Beweis für die Nichthomogenität der Phasen ist.

Bei der Behandlung von Problemen, die Lösungen betreffen, sind wir gewohnt, von dem Bestandteil, dessen Dampfdruck gemessen wird, als dem Lösungsmittel, und von dem nichtflüchtigen Bestandteil als dem Gelösten, zu sprechen. Die Verminderung des Dampfdruckes des Lösungsmittels, die durch die Gegenwart einer geringen Menge des Gelösten hervorgerufen wird, ist dann der Konzentration des letztern proportional. Wenn die Konzentration einer solchen Lösung allmählich unbegrenzt erhöht wird, nimmt der Dampfdruck ab, aber die auf die verdünnten Lösungen anwendbaren Gesetze gelten nicht mehr, und wir gelangen schliesslich zu der Bedingung des fast reinen Gelösten. Der Dampfdruck ist sehr viel niedriger als derjenige des reinen Lösungsmittels und nähert sich, für die Konzentration unendlich, die das reine Gelöste darstellt, asymptotisch dem Wert Null.

Die Bedingungen müssen natürlich solcher Art sein, dass keine Ausscheidung des Gelösten stattfindet, sonst bildet sich ein dreiphasiges System, das univariant ist.

Derartige Dampfdruckkurven scheinen nicht viel untersucht worden zu sein. Die einzigen Zahlen, die zu einem numerischen Vergleich mit den Absorptionsergebnissen zur Verfügung stehen, sind diejenigen von Speranski für gesättigte Lösungen, und hieraus geht hervor, dass eine sehr nahe Analogie besteht zwischen der Entfernung von Lösungsmittel aus einer konzentrierten Lösung eines nichtflüchtigen Stoffes und der isothermen Entfernung von Gas aus Holzkohle durch Druckverminderung.

In diesem Sinne ist daher, wenn wir von dem nichtflüchtigen Bestandteil als vom Gelösten sprechen, das Holzkohle—Gassystem ein solches einer hochkonzentrierten Lösung, die der Verdünnung nicht fähig ist, insofern, als das Gelöste nicht den normalen physikalischen Zustand des Lösungsmittels annehmen kann. Wir vermeiden so die Verwirrung der Ausdrucksweise, die eintritt, wenn von einem derartigen System als von einer verdünnten Lösung von Gas in Holzkohle gesprochen wird.

Es ist daher von diesem Gesichtspunkte aus nicht logischer, bei

der Holzkohle die Erzielung eines leidlich richtigen und konstanten Molekulargewichtes des Gases aus der Änderung des Druckes mit der Konzentration zu erwarten, als es der Fall wäre, wenn man beim Wasser dessen Molekulargewicht aus der Änderung seines Dampfdruckes bei Konzentrationen von 90 bis 95 % des Gelösten ermitteln wollte.

Ebenso wenig können wir Übereinstimmung erwarten mit dem Henryschen Gesetz für die Lösung von Gasen in Flüssigkeiten. Denn in diesem Falle hängt das Gleichgewicht von den relativen Konzentrationen von Gas und Dampf in der dampfförmigen Phase ab. Diejenige des Dampfes ist konstant, da sie nur von der Temperatur abhängt, während diejenige des Gases durch Druckänderung geändert werden kann.

In dem Fall, mit dem wir uns befassen, ist anderseits das Verhältnis der Konzentration des Gases zu derjenigen des Dampfes praktisch unendlich, da die Konzentration der Holzkohle praktisch unmessbar ist, während die Konzentration des Gases in der festen Phase klein ist im Vergleich zur Konzentration der andern Komponente, der Holzkohle. Die Gleichgewichtsbedingungen sind daher sehr verschieden.

Es zeigt sich demnach, dass eine Deutung der experimentellen Ergebnisse in einer Richtung gesucht werden muss, die von den bisher eingeschlagenen weit abweicht. Die erforderlichen Zahlen können aber aus den isothermen Diagrammen erhalten werden und sind völlig unabhängig von jeder theoretischen Deutung, die ihnen hiernach gegeben werden kann, vorausgesetzt, dass die beobachteten Punkte einander genügend nahe liegen. Aus diesen Diagrammen können Scharen von Kurven abgeleitet werden, um beliebige Beziehungen darzustellen, deren Untersuchung erwünscht sein mag, und jede von diesen ist ein Schnitt der dreidimensionalen räumlichen Figur, die zur Darstellung eines Systems von zwei Freiheitsgraden, d. h. einer abhängigen und zwei unabhängigen Variabeln erforderlich wäre.

Vorausgesetzt, dass das Gleichgewicht hergestellt ist, und dass die beiden Phasen homogen sind, sind die Bedingungen vollkommen definiert, und da im Falle eines einzigen reinen Gases in Gegenwart von Holzkohle das System zwei Komponenten besitzt, sind die Forderungen der Phasenregel erfüllt.

Falls irgend eine andere Variable eingeführt würde (z. B. ein Zeitfaktor oder eine durch die Bildung aufeinanderfolgender Verdichtungsschichten bestimmte Variable), sollten einige der Kurven aus ihren richtigen Ebenen heraus verzerrt werden. Daher würden sie nicht

vollkommen homolog sein, und Kurven, die aus ihnen in andern Ebenen abgeleitet worden sind, würden wahrscheinlich einige Verzerrung und Unregelmässigkeit zeigen.

Die Betrachtung der verschiedenen Diagramme wird zeigen, dass sich dies nicht ergeben hat, da alle Kurven vollkommen glatt sind, ganz einerlei, welche der Variabeln, oder welche von deren Funktionen auf den Achsen aufgetragen worden sind.

Für ein Gemisch von zwei Gasen und Holzkohle haben wir drei Bestandteile, und wenn wir die Gegewart von zwei Phasen annehmen, sollte das System drei Freiheitsgrade besitzen, und sollte daher vollkommen durch die vier Variabeln bestimmt sein, Temperatur, Druck, Gesamtkonzentration (d. h. Verhältnis von Gas zu Holzkohle) und Verhältnis von zwei der drei Bestandteile zueinander (am bequemsten ausgedrückt durch das Verhältnis der beiden Gase).

Fig. 1.

Absorption von Gemischen von N_2 und CO.

Die zu beschreibenden Versuche wurden mit Gemischen von CO und N_2 bei der Temperatur von $194 \cdot 7^{0}$ abs., d. i. derjenigen eines Breies von fester Kohlen-

säure und Äthylalkohol, ausgeführt, nachdem die Kurven für die beiden einzelnen Gase früher bestimmt worden waren.

Es wurde kein Versuch gemacht, die Zusammensetzung von einer der beiden Phasen für sich zu bestimmen. Die zur Verfügung stehenden Daten sind daher:

1. Vorhandenes Volumen von N_2, reduziert auf 0° und 760 mm;
2. „ „ „ CO, „ „ 0° „ 760 „
3. Menge der Holzkohle — konstant;
4. Temperatur — konstant;
5. Druck, gemessen in cm Quecksilber.

Diese beiden Gase wurden gewählt, da sie grosse Unterschiede im Betrag der Absorption und in der Gestalt der Isothermen zeigen, und da sie auch in gasförmigem Zustand bei gleicher Temperatur und gleichem Druck die gleiche Dicke besitzen.

Die experimentellen Einzelheiten und die Methode der Berechnung der nicht absorbierten Volumina (d. h. der gasförmigen Phase) werden später beschrieben werden, da sie bei allen Messungen, sowohl bei den reinen Gasen wie bei den Gemischen, ähnlich waren.

Die Resultate für Stickstoff, Kohlenoxyd und die Gemische ergeben sich aus der Betrachtung des Diagramms, welches die drei Kurven wiedergibt, in denen die Gesamtvolumina in beiden Phasen aufgetragen sind.

Die folgende Tabelle enthält die numerischen Ergebnisse. Die Buchstaben (A), (B), (C) entsprechen den in der Figur bezeichneten Punkten.

	P	N_2	CO	Insgesamt	Nichtabsorb.	Absorbiert
(A)	4·7	42·58	0·00	42·58	0·65	41·93
	7·7	42·58	18·63	61·21	1·06	60·15
	15·3	42·58	44·18	86·76	2·11	84·65
	21·5	42·58	62·97	105·55	2·95	102·60
(B)	32·7	42·58	81·69	124·27	4·51	119·74
	47·0	56·86	81·69	138·55	6·48	132·07
(C)	76·2	76·77	81·69	158·46	10·51	147·95

Für die reinen Gase einzeln bei denselben Temperaturen haben wir:

Stickstoff.

P	Vol. genommen	Nicht absorb.	Absorbiert
1·4	15·25	0·25	15·00
4·6	42·58	0·65	41·93
13·5	71·87	1·87	70·00
25·3	100·05	3·55	96·50
51·8	128·10	7·10	121·00

Kohlenoxyd.

P	Vol. genommen	Nicht absorb.	Absorbiert
0·6	18·57	0·07	18·50
3·0	51·66	0·40	51·26
7·5	79·63	1·03	78·60
17·3	105·43	2·38	103·05
34·7	134·05	4·78	129·27
66·7	165·00	9·20	155·80

Aus der Figur ist zu ersehen, dass die Kurve für das Gemisch zwischen denjenigen für die reinen Gase liegt. Man findet in der Tat, dass die Entfernung irgend eines Punktes dieser Kurve von den Punkten der N_2-, bzw. CO-Kurve bei gleichem Druck im umgekehrten Verhältnis der entsprechenden Konzentration im Gemisch stehen.

Wenn daher das Verhältnis der beiden Gasbestandteile zueinander bekannt ist, und die Druck-Konzentrationskurven für die beiden Einzelgase ermittelt worden ist, können das Gesamtvolumen bei beliebigem Druck wie auch die Volumina jeder beliebigen Komponente bestimmt werden.

Da der Druck derselbe ist, sind die nicht absorbierten Volumina von CO, N_2 und dem Gemisch gleich, und es findet sich, dass die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Volumina des Gemisches gleich gut ist, einerlei ob wir dieses nicht absorbierte Volumen abziehen oder die Gesamtvolumina nehmen, wie es die Figur zeigt. Die Beziehungen sind demnach bei jedem beliebigen Druck vollkommen bestimmt.

Nehmen wir das Gesamtvolumen, wie es in der Figur angegeben ist, so haben wir für einen beliebigen gegebenen Druck die Gleichung:

$$V = \frac{vr + v'r'}{r + r'},$$

wo v, v' die aus den Kurven für N_2, bzw. CO abgelesenen Volumina, r, r' die prozentischen Anteile der beiden vorhandenen Gase und V das Volumen des Gemisches bedeuten.

Die Form:

$$V = \frac{(v' - v)r'}{100} + v$$

ist im vorliegenden Fall vielleicht bequemer zur Berechnung.

Die folgende Tabelle gibt die berechneten und beobachteten Werte von V bei verschiedenen Drucken.

P	r	r'	v	v'	V ber.	V beob.
4·7	100·00	0·00	42·6	—	—	42·6
7·7	69·55	30·45	54·1	80·0	62·0	61·2
15·3	49·08	50·92	77·5	100·0	88·9	86·8
21·5	40·34	59·66	91·5	113·2	104·5	105·5
32·7	34·26	65·74	109·8	131·6	124·1	124·3
47·0	41·03	58·97	125·5	148·6	139·1	138·6

In Nr. 3 liegt der berechnete Wert für das Volumen auf der Kurve, während der beobachtete zu klein ist.

Die N_2-Kurve erstreckte sich nicht weiter, da dies aber die Kurve für das CO und diejenige für das Gemisch tun, können wir die Kurve für N_2 berechnen:

66·7	46·3	53·7	153·2	165·5	139·5
			(Gemisch)	CO	N_2

Die N_2-Kurve, verlängert, ergibt 138·8.

Es scheint nach diesen Ergebnissen ziemlich klar, dass die geringfügigen Abweichungen zwischen den beobachteten und den berechneten Werten (ungefähr 1%) eher auf experimentellen Fehlern auf einer oder der andern der in Betracht kommenden Kurven beruht als auf der Berechnungsmethode.

Nun ist diese Methode der Berechnung des Volumens der gemischten absorbierten Gase ebenso gut anwendbar auf die dem Henryschen Gesetz entsprechende Lösung zweier Gase in einer Flüssigkeit, wenn die Löslichkeit eines Gemisches von bekannter Zusammensetzung aus der Löslichkeit der Komponenten beim gleichen Druck gefunden werden soll. Dass in letzterm Falle der Druck aus der Summe der Partialdrucke abgeleitet werden kann, beruht auf der Tatsache, dass die Druckkonzentrationskurven gerade Linien sind, während sie in dem Holzkohlenabsorptionsdiagramm Kurven bilden, deren Gleichung unbekannt ist. Jede ist aber für die reinen Gase durch Temperatur und Druck vollkommen bestimmt, wenn die Menge der Holzkohle konstant bleibt.

Das ganze System ist demnach durch die Variable vollkommen definiert, wie dies nach den frühern Darlegungen von der Phasenregel gefordert wird.

Es ist indessen nicht so einfach, den Druck eines Gemisches von gegebener Zusammensetzung und gegebenem Gesamtvolumen aus den entsprechenden Grössen der einzelnen Komponenten abzuleiten.

Denn wenn der Druck an irgend einem Punkte der Kurve einfach gleich der Summe der Drucke der Komponenten bei ihren entsprechen-

den Konzentrationen wäre, sollte die Druckzunahme im Abschnitt AB, die der Zugabe eines bekannten Volumens CO entspricht, ebenso gross sein wie diejenige bei einer entsprechenden Zunahme der Absorption, abgelesen an der Kurve für das reine Gas und ausgehend vom Punkt Null.

In ähnlicher Weise sollte der Abschnitt BC, der der Zugabe von N_2 entspricht, auf die Stickstoffkurve von A aus superponierbar sein. Es ist klar, dass in diesem Fall wegen der Krümmung der Isothermen die Kurve für das Gemisch nach Zusatz einer gewissen Menge von CO die Kurve für dieses Gas allein schneiden und dann unterhalb derselben verlaufen würde. Wir haben schon gesehen, dass dies nicht der Fall ist. Der Partialdruck jedes Bestandteiles ist daher nicht unabhängig von dem gesamten vorhandenen Volumen.

Als einzige Methode zur Auffindung des Druckes des Gemisches erweist sich das Auftragen einer Kurve für das gegebene Verhältnis der Bestandteile bei variierenden Volumina, zwischen der N_2- und der CO-Kurve. Der gesuchte Punkt wird derjenige sein, in welchem diese Kurve die Ordinate, die das gegebene Gesamtvolumen darstellt, schneidet.

Es ist keine direkte Methode anwendbar, da die Drucke bei einer bestimmten Konzentration zueinander in keiner einfachen Beziehung stehen, wie sich solche für die Konzentrationen bei gleichem Druck ergeben haben.

Es zeigt sich daher, dass, obgleich die allgemeinen Forderungen der Phasenregel wie auch das Gesetz der Verteilung zwischen den zwei Phasen bei konstantem Druck erfüllt sind, wir keine Analogie mit den Absorptionsergebnissen bei verdünnten Lösungen finden können.

Wie bereits hervorgehoben worden ist, lässt sich das nicht erwarten, und es sollte vielmehr ein Vergleich mit ziemlich konzentrierten Lösungen gezogen werden.

Um die Analogie auf die Absorption gemischter Gase auszudehnen, müssen zwei Flüssigkeiten benutzt werden, und die Dampfdrucke von Lösungen in jeder Flüssigkeit und im Gemisch müssen getrennt ermittelt werden. Die Konzentrationen müssen in allen Fällen gross genug sein, dass die Druck-Konzentrationskurve recht erheblich von einer geraden Linie abweicht.

Es ist unwesentlich, ob die Konzentration solche Werte hat, dass die Lösungsphase starr oder flüssig ist, da nach dieser Anschauungsweise der Frage in beiden Fällen die gleichen Beziehungen gelten sollten, vorausgesetzt, dass keine dritte Phase gegenwärtig ist.

Absorption von Gemischen von H_2 und O_2.

Einige Versuche wurden mit diesen beiden Gasen bei der Temperatur eines Breies von Äthylalkohol und festem Kohlendioxyd angestellt. Die Sauerstoffisotherme wurde vollständig aufgenommen, aber mit Wasserstoff allein sind keine Messungen ausgeführt worden, da die Absorption dieses Gases zu jeder Zeit von Dr. Travers bestimmt wurde. Obgleich ich jetzt finde, dass er in diesem Falle ausschliesslich bei der Temperatur der flüssigen Luft gearbeitet hat, so geht doch aus seinen Resultaten deutlich hervor, dass die Absorption bei der höhern Temperatur sehr gering sein und von einer geraden Linie sehr wenig abweichen muss.

Die folgende Tabelle gibt die zahlenmässigen Resultate für Sauerstoff und für das Gemisch.

Sauerstoff.

P	V genommen	V nicht absorb.	V absorbiert
1·24	18·32	0·17	18·15
4·06	42·32	0·55	41·77
7·60	60·95	1·04	59·91
12·50	79·68	1·71	77·97
23·16	107·64	3·16	104·48
39·30	135·77	5·36	130·41
63·60	163·67	8·66	155·01
73·60	173·02	10·06	162·96

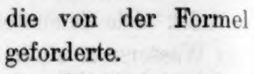
Gemisch.

P	O_2	H_2	Insgesamt	Nicht absorb.	Absorbiert
14·0	83·91	0·0	83·91	1·91	82·00
35·3	83·91	4·70	88·61	4·76	83·85
56·7	83·91	9·38	93·29	7·74	85·55
78·0	83·91	14·06	97·97	10·65	87·32

Aus der Figur geht klar hervor, dass der Wasserstoff fast für den ganzen Gesamtdruck verantwortlich ist, da er nur sehr wenig absorbiert wird, während der Druck des Sauerstoffes niedrig bleibt, bis ein ziemlich grosses Volumen zugefügt worden ist. Als einen vergleichbaren, aber keineswegs analogen Fall können wir das Gleichgewicht zwischen Schwefelsäure, Wasserdampf und Stickstoff erwähnen. Es kann der Wasserdampf aufgelöst werden, und die Säure bleibt noch ungesättigt, während ein beträchtlicher Stickstoffdruck vorhanden ist, obgleich etwas von dem Stickstoff aufgelöst werden wird. Man kann mehr Wasserdampf einführen, ohne den Druck zu vergrössern.

Die Bedingungen sind daher von den bei den Versuchen mit Stickstoff und Kohlenoxyd beschriebenen sehr verschieden, und die

dort benutzte Berechnungsmethode ist hier offenbar nicht anwendbar, denn der Druck steigt rasch bei Zusatz geringer Mengen von H_2, während die vorhandene Gesamtmenge des Gases viel kleiner ist als die von der Formel geforderte.



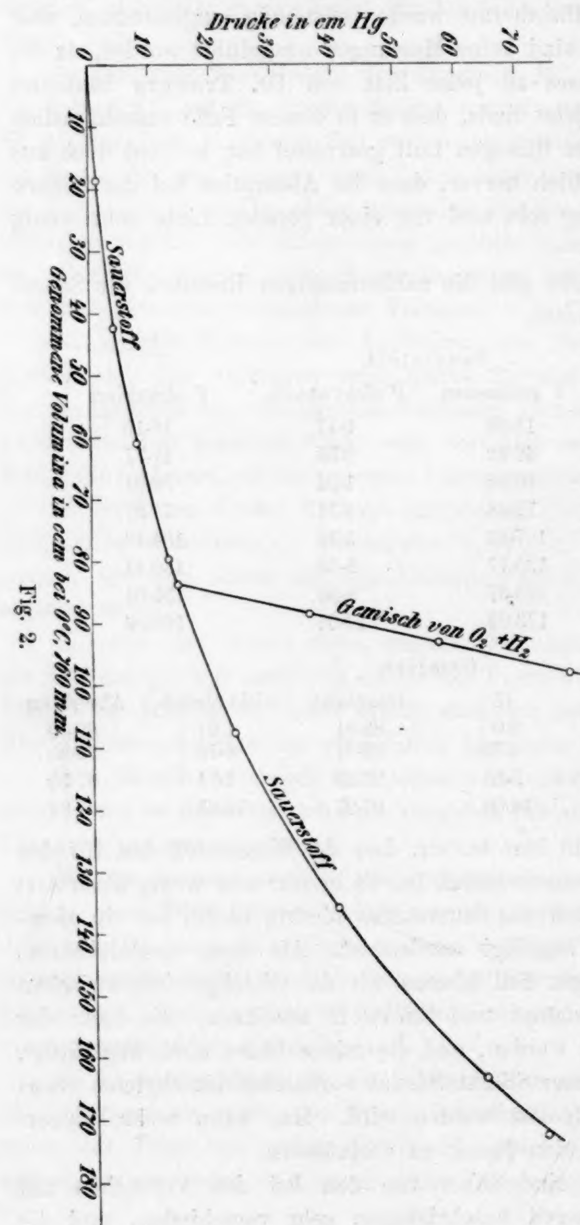


Fig. 2.

Wir haben daher die beiden folgenden Möglichkeiten:

1. Die Gleichgewichte der beiden Gase sind voneinander unabhängig, so dass auch nach Zusatz von Wasserstoff 1·91 ccm O_2 in der Gasphase verbleiben.

2. Diese geringe Menge von Sauerstoff wird praktisch vollkommen absorbiert, da die Holzkohle an Sauerstoff nicht gesättigt ist, in welchem Falle noch mehr davon ohne Bewirkung einer Druckerhöhung hätte zugefügt werden können.

In beiden Fällen liegt die praktisch gerade Linie AB der Absorptionskurve von Wasserstoff allein sehr nahe.

Am Schluss der Versuche haben wir, selbst nach der ersten Annahme, in der festen Phase 82 ccm Sauerstoff und 5·3 ccm Wasserstoff, während

in der Gasphase das Verhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff sicherlich grösser ist als 4 zu 1.

Absorption einzelner Gase.

Vor Angabe der Einzelheiten des benutzten Apparates und der Versuche mit jedem der untersuchten Gase sollen die in allen Fällen einander gleichen allgemeinen Methoden erklärt werden, nach denen die Resultate behandelt wurden.

Aus den Isothermendiagrammen wurden Punkte gleichen Druckes abgelesen, und dann wurde eine Reihe der Isobaren aufgetragen, wie solche die Diagramme zeigen.

Aus den Isothermen- und Isobarendiagrammen wurden dann Punkte gleicher Absorption abgelesen und Kurven gezeichnet, die Drucke als Ordinaten und absolute Temperaturen als Abszissen besassen. Solche Kurven werden gewöhnlich Isosteren genannt, und ich werde die so gewonnene Kurvenschar als das „Isosterendiagramm" bezeichnen. Sie entsprechen den von Prof. Trouton und Fräulein Pool erhaltenen Kurven für die Absorption von Wasserdampf durch Flanell, welche er „Isosteren" nennt.

Der für die Kurven gewöhnlich verwendete Massstab war 1 Zoll auf 25° Temperaturdifferenz und 10 ccm Quecksilberdruck, obgleich auch ein grösserer Massstab auf Millimeterpapier benutzt wurde. Die Entfernungen zwischen den festgelegten Punkten und die dadurch bewirkte Schwierigkeit des Ausziehens der Kurven wiegt indessen die erhöhte Genauigkeit der Ablesung an einem sehr grossen Diagramm wieder auf.

Die Tatsache, dass die Kurven in allen drei Ebenen für alle untersuchten Gase homolog sind, liefert einen so guten innern Beweis für die Zuverlässigkeit der Messungen, wie er nur erhalten werden kann.

In einer Abhandlung in dem Philosophical Magazine 1886 gaben Ramsay und Young eine Beziehung zwischen den Siedepunkten in der absoluten Temperaturskala für die verschiedenen Flüssigkeiten bei den gleichen Drucken. Diese Regel, die seitdem sehr umfangreiche Anwendung gefunden hat, wird in zwei gesonderten Formen angegeben:

$$\frac{T_0}{T_1} - \frac{T_0'}{T_1'} = K_1(T_0 - T_0') \tag{1}$$

$$\frac{T_1}{T_0} - \frac{T_1'}{T_0'} = K_2(T_0 - T_0'), \tag{2}$$

wo T_1, T_1' die absoluten Temperaturen für einen gesättigten Dampf (in unserm Falle von den Isosteren abgelesen) bei irgend zwei Drucken

bedeuten, und T_0, T_0' die absoluten Temperaturen sind, bei welchen irgend ein anderer gesättigter Dampf, der als Bezugssubstanz genommen werden kann, den gleichen Druck besitzt. K_1 und K_2 sind Konstanten, die von den besondern, gewählten Dämpfen oder Isosteren abhängen und für die beiden Gestalten der Gleichung verschieden sind.

Sie wurden von Ramsay und Young benutzt, ohne der einen oder der andern einen Vorzug zu geben, und da K in der Regel eine kleine Zahl ist, kann die eine oder die andere verwendet werden, um Dampfdruckkurven auszugleichen, ohne die Ergebnisse erheblich zu beeinflussen. Prof. Porter hat aber gezeigt, dass die Ramsay und Youngsche Gleichung in der Gestalt (1) aus der Bertrandschen Dampf-Druckformel direkt abgeleitet werden kann, die ebenfalls sehr weitgehende Anwendungsfähigkeit besitzt, während Form (2) mit keiner der anerkannten Dampfdruckformeln vereinbar ist.

Bertrand gibt in seiner Thermodynamique die empirische Beziehung:

$$P = G\left(\frac{T-a}{T}\right)^n$$

und zeigt, dass n für alle Dämpfe, die er untersuchte, gleich 50 gesetzt werden kann.

Betrachten wir n als eine Konstante, die für alle Dämpfe gleich ist, so haben wir unter Verwendung derselben Bezeichnungsweise, deren wir uns bei der Definition des Ramsay und Youngschen Gesetzes bedienten:

$$P^{\frac{1}{n}} = G^{\frac{1}{n}}\left(\frac{T-a}{T}\right).$$

Es sei $P^{\frac{1}{n}} = p$ und $G^{\frac{1}{n}} = g$.

Dann ist:
$$p = g_0\left(1-\frac{a_0}{T_0}\right) = g_1\left(1-\frac{a_1}{T_1}\right)$$

und:
$$p' = g_0\left(1-\frac{a_0}{T_0'}\right) = g_1\left(1-\frac{a_1}{T_1'}\right),$$

daher:
$$g_0(T_0-a_0) = g_1\left(T_0-\frac{a_1 T_0}{T_1}\right)$$

und:
$$g_0(T_0'-a_0) = g_1\left(T_0'-\frac{a_1 T_0'}{T_1'}\right),$$

$$g_1 a_1\left(\frac{T_0}{T_1}-\frac{T_0'}{T_1'}\right) = (g_1-g_0)(T_0-T_0'),$$

welche Gleichung die Ramsay und Youngsche Regel in Form (1) ist.

Die Gestalt der Isosterenkurven erweist sich beim graphischen Auftragen derjenigen von Dampfdruckkurven so ähnlich, dass es gerechtfertigt erschien, die Anwendbarkeit der Gleichungen von Ramsay und Young und von Bertrand zu prüfen. Die Verhältnisse $\frac{T_0}{T}$ für verschiedene Drucke wurden daher gegen T_0 aufgetragen, indem in einem oder zwei Fällen Wasserdampf, Argon und Sauerstoff sukzessive als Normalsubstanzen benutzt wurden. In jedem Falle wurde eine gerade Linie erhalten, und die Übereinstimmung lag gut innerhalb der Fehlergrenzen. Auf diese Weise erhält man eine Reihe von geraden Linien, eine für jede Konzentration, für jedes Gas und auch diejenige für den reinen Dampf in Abwesenheit von Holzkohle.

Es zeigte sich dann, dass bei den beiden ersten Gasen, Argon und Stickstoff, alle diese geraden Linien regelmässig konvergierten, und bei ihrer Verlängerung ergab sich, dass sie sich in einem Punkte trafen. Da indessen die Extrapolation zu gross ist, um sich durch direkte graphische Darstellung überhaupt prüfen zu lassen, wurde der folgende Weg eingeschlagen.

Es seien R_1, R_2, R_3 die Verhältnisse bei einem Druck P bei der Temperatur T_0 der Bezugssubstanz · und R_1', R_2', R_3' die Verhältnisse bei einem Druck P' bei der Temperatur T_0' der Normalsubstanz, und die drei Geraden mögen sich in einem Punkt C schneiden, dann ist:

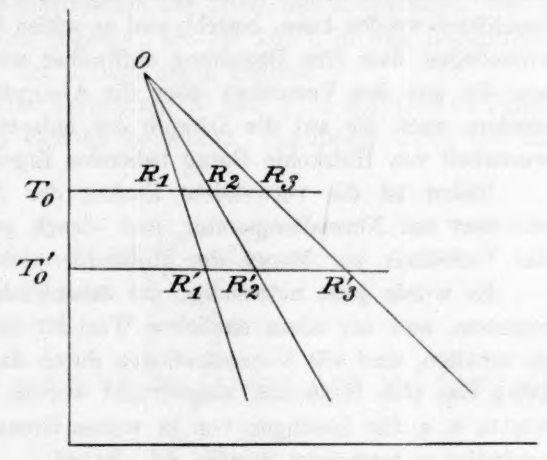


Fig. 3.

$$\frac{R_2 - R_1}{R_2' - R_1'} = \frac{R_3 - R_2}{R_3' - R_2'} = K,$$

wo K eine Konstante ist.

Das bedeutet: wenn die Verhältnisse beim Druck P gegen diejenigen beim Druck P' für alle Konzentrationen bis zu denjenigen des reinen Dampfes in Abwesenheit von Holzkohle aufgetragen werden, so liegen diese Punkte alle auf einer geraden Linie, falls die Regel der Konvergenz richtig ist. Auf diese Weise wird das ganze Diagramm sehr kondensiert, und die Punkte, die die Verhältnisse der reinen

Dämpfe darstellen, können ohne übermässige Reduktion des Massstabes für die Absorptionsresultate mit eingeschlossen werden.

Es fand sich, dass diese Beziehung genau gilt; dabei wurden die Drucke P und P' zu 5 cm, bzw. 60 cm genommen.

Was die andern Gase anbetrifft, so ist die Übereinstimmung mit dem Ramsay- und Youngschen Gesetz vollkommen, aber die Geraden konvergieren nicht, und alle Kurven zeigen gegeneinander andere Beziehungen als diejenigen von Stickstoff und Argon.

Obgleich aus der Konvergenz der geraden Linien keine mathematische Beziehung abgeleitet worden ist, wurde die Regel dazu benutzt, die Argon- und Stickstoffresultate auszugleichen. Die geometrische Methode ist hier in ihren Einzelheiten angegeben worden, weil sie sich als ein Hilfsmittel erweist, das in andern ähnlichen Fällen von grossem Nutzen sein sollte, und das, wie ich glaube, früher noch nicht vorgeschlagen worden ist.

Es ergibt sich indessen aus dieser Beziehung, dass keine Diskontinuität zwischen dem, was als gasförmige, und dem, was als feste Phase bezeichnet werden kann, besteht, und es schien Grund für die Annahme vorzuliegen, dass eine Beziehung auffindbar sein möchte, welche nicht nur die aus den Versuchen über die Absorption abgeleiteten Zahlen, sondern auch die auf die Dämpfe der entsprechenden Stoffe in Abwesenheit von Holzkohle Bezug habenden Ergebnisse umfassen würde.

Bisher ist die verwendete Einheit der Absorption 1 ccm Gas, reduziert auf Normaltemperatur und -druck gewesen. Dabei wurde das Verhältnis zur Menge der Holzkohle nicht in Betracht gezogen.

Es wurde jetzt notwendig, die tatsächlichen Konzentrationen zu benutzen, und um einen endlichen Wert für diejenige des Gases allein zu erhalten, sind alle Konzentrationen durch das Gewicht des Gases in 100 g Gas plus Holzkohle, ausgedrückt worden, eine Methode, die von Smits u. a. für Lösungen von in weiten Grenzen veränderlichen Konzentrationen verwendet worden ist. So ist:

$$C = \frac{w \cdot 100}{w + W},$$

wo w die Menge des absorbierten Gases und W diejenige der luftfreien Holzkohle ist. Die Konzentrationen verschiedener Gase sind daher bei gleicher Absorption verschieden, infolge des Unterschiedes in ihren Dichten.

Die Konzentration eines reinen Gases wird so 100% und kann im Diagramm dargestellt werden. In der Praxis ist es indessen viel angebrachter, die Logarithmen der Konzentrationen anstatt der Zahlen

selbst zu verwenden, da auf diese Weise die Diagramme in den Gebieten der hohen Konzentrationen, wo keine Messungen vorhanden sind, zusammen, und in denjenigen, auf welche sich die Absorptionsergebnisse beziehen, auseinander gezogen werden. In allen Fällen werden die gewöhnlichen Logarithmen verwendet.

Nach den frühern theoretischen Betrachtungen sollte man meinen, dass die Konzentrationen als:

$$C = \frac{W.100}{W + w}$$

zu berechnen wären, d. h. als Konzentrationen von Holzkohle im Gemisch. Der einzige Grund dafür, dass diese Methode nicht angewendet worden ist, besteht darin, dass dabei kleine Unterschiede zwischen grossen Zahlen in Frage kommen, und dass kein bequemer Massstab für Diagramme von mässiger Grösse zu benutzen gewesen wäre.

Die Logarithmen der aus dem Ramsay- und Youngschen Gesetz erhaltenen Verhältnisse für 5 cm und 60 cm Druck wurden bzw. gegen die Logarithmen der Konzentration für jedes Gas aufgetragen, und es wurden so glatte Kurven erhalten, die bei 100% in den Logarithmen dieser Verhältnisse für den Dampf allein endeten.

Die Werte der beiden Konstanten 'a' und 'g' in Bertrands Formel wurden dann für jede Isostere berechnet, durchwegs unter der Annahme, dass $n = 50$.

In der Gleichung:

$$a = \frac{T'\left(\frac{p}{p'} - 1\right)}{\frac{p}{p'} - \frac{T'}{T}}$$

wurden Werte von T und p bei den Drucken 5 cm und 60 cm substituiert. Dabei ist:

$$\frac{p}{p'} = \left(\frac{P}{P'}\right)^{1/50}.$$

Die Zahlen werden später angegeben, und wenn sie gegen die Logarithmen der entsprechenden Konzentrationen aufgetragen wurden, konnten glatte Kurven durch sämtliche Punkte gezogen werden, einschliesslich derjenigen, die die Konstanten für die reinen Gase bei $C = 100\%$ darstellten.

Wenn daher ein Ausdruck gefunden werden kann, der die Konzentrationen mit den Werten von 'a' bzw. 'g' verbindet, so können diese Ausdrücke in die Bertrandsche Formel eingeführt werden, und

auf diese Weise werden die Beziehungen zwischen den drei Variabeln Temperatur, Druck und Konzentration für alle Werte bestimmt.

Die einfachsten aufzustellenden Beziehungen sind:

$$a = a_0 + n(2 - \log C), \tag{1}$$

$$\log g = \log g_0 - m[2 - \log(C+1)]. \tag{2}$$

Hierin bedeutet C die Konzentration, wie sie oben definiert worden ist; a_0 und g_0 sind die Werte der entsprechenden Konstanten für das reine Gas und m und n willkürliche Konstanten. Diese Gleichungen drücken in äusserst befriedigender Weise alle experimentellen Daten für Argon und Stickstoff aus.

Man sieht, dass, wenn $C = 100$ ist, das zweite Glied in Gleichung (1) verschwindet und desgleichen in Gleichung (2) in allen praktischen Fällen, so dass die Werte a_0 und $\log g_0$ zurückbleiben.

Wenn wir aber $C = 0$ setzen, versagt der Ausdruck offenbar vom mathematischen Gesichtspunkt aus, denn 'a' nimmt mit abnehmender Konzentration zu und wird unendlich, wenn $C = 0$, während $\log g$ abnimmt, aber keinen unendlichen negativen Wert annehmen kann, und daher hat g einen positiven Wert, wenn $C = 0$.

Bei der Konzentration 0 (d. h. für gasfreie Holzkohle) sollten wir daher einen unendlichen negativen Druck haben, und der Druck 0 würde sich nur einstellen, wenn $a = T$, das ist bei einer endlichen Konzentration. Dies ist selbstverständlich absurd.

Wenn wir aber die Konzentration berechnen, die erforderlich ist, um $a = T$ zu machen, so finden wir, dass selbst bei einer so niedrigen Temperatur wie 63° abs. die Konzentration auf ungefähr 0·001 % Gas oder ungefähr 0·01 ccm Gas im vorliegenden Falle, vermindert werden muss, ein bei unsern Versuchen völlig vernachlässigbarer Betrag.

Vom praktischen Gesichtspunkt aus liegt deshalb kein begründeter Einwand gegen diese Ausdrücke vor.

Obgleich weder die Bertrandsche Formel, noch die Ramsay und Youngsche Regel, noch irgend eine andere bisher gefundene praktisch verwertbare Dampfdruckbeziehung der physikalischen oder thermodynamischen Behandlung fähig ist, so wurden die obigen Gleichungen doch als ein ausgesprochener Fortschritt betrachtet, im Sinne einer Zusammenfassung der Holzkohleresultate und insbesondere als die Verbindung dieser Resultate mit den Konstanten für die reinen Gase. Die Gleichungen erwiesen sich, mit verschiedenen Konstanten, als für die ersten beiden Gase, nämlich Argon und Stickstoff, gleich gut gültig, und es wurde gehofft, dass eine allgemeine Beziehung aufgefunden worden sei.

Aber bei der Anwendung der gleichen Berechnungen auf die andern Gase CO, CH_4, C_2H_4 und CO_2 stellte sich heraus, dass keine einfache Beziehung zwischen den Konzentrationen und den Werten der Konstanten in der Bertrandschen Formel bestand.

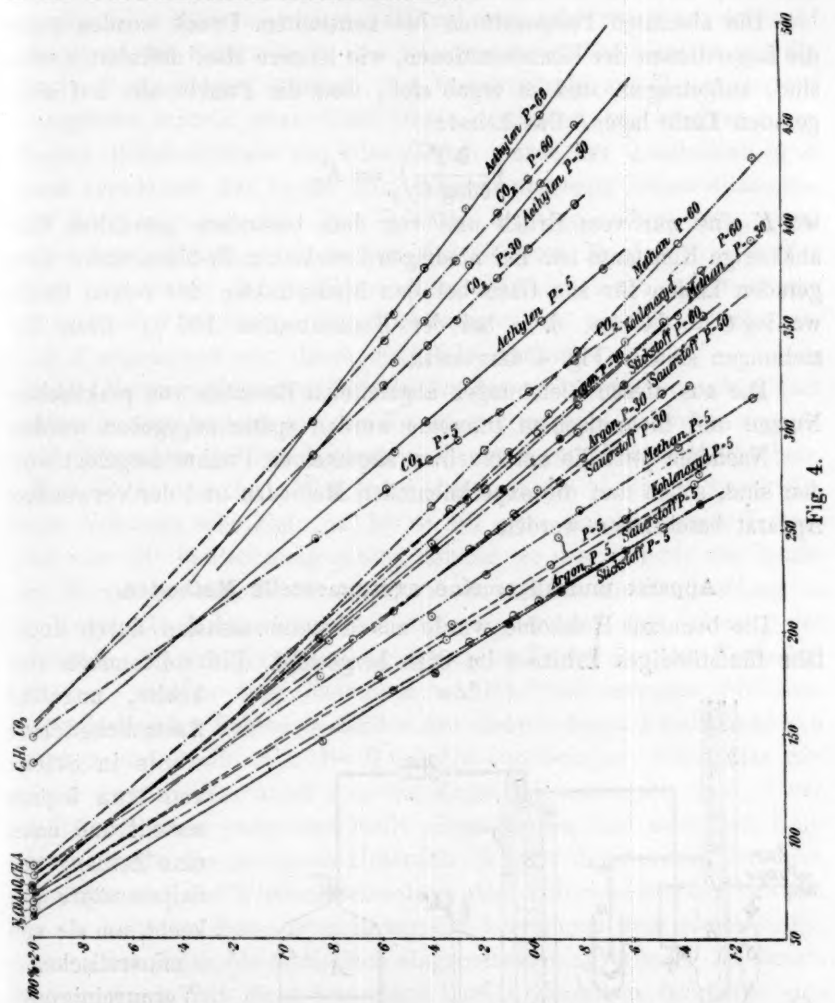


Fig. 4.

Derartige Beziehungen gelten wahrscheinlich nur bei einatomigen und gleichatomigen Gasen.

Vorderhand ist der Vorrat an sehr reinem Neon, Krypton und Xenon zu beschränkt für Absorptionsversuche, und die Heliumresultate zeigen eine zu geringe tatsächliche Absorption, als dass sie zu Berechnungen zu verwenden wären.

Da sich indessen die durch die **Bertrandsche** Formel gegebenen Temperaturdruckbeziehungen als allgemein anwendbar erwiesen, schien der Versuch der Mühe wert, irgend eine weitere Verallgemeinerung aufzufinden, die auch die Konzentrationen umfassen sollte.

Die absoluten Temperaturen bei konstantem Druck wurden gegen die Logarithmen der Konzentrationen, wie letztere oben definiert worden sind, aufgetragen, und es ergab sich, dass die Punkte alle auf einer geraden Linie lagen. Das heisst:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \log C}\right)_p = K,$$

wo K eine nur vom Druck und von dem besondern gewählten Gase abhängige Konstante ist. Bei niedrigen Drucken, z. B. 5 cm, enden diese geraden Linien für alle Gase bei den Siedepunkten der reinen Stoffe, wo $\log C = 2{\cdot}0$ ist, d. h. bei der Konzentration $100\,\%$. Diese Beziehungen sind in Fig. 4 dargestellt.

Die aus diesen Gleichungen abgeleiteten Resultate von praktischem Nutzen und theoretischem Interesse werden später angegeben werden.

Nachdem jetzt die untersuchten allgemeinen Punkte dargelegt worden sind, sollen nun die experimentellen Methoden und der verwendete Apparat beschrieben werden.

Apparat und allgemeine experimentelle Methoden.

Die benutzte Holzkohle wurde aus Kokosnussschalen durch ungefähr fünfstündiges Erhitzen im Ofen hergestellt. Die vollkommen verkohlte, ungefähr 2 mm dicke Schale wurde in Stücke von etwa 5 qmm zerteilt und dann eine Zeitlang mit Salpetersäure gekocht, um sie von mineralischen Verunreinigungen zu befreien, mit destilliertem Wasser gewaschen und durch starkes Erhitzen unter vermindertem Druck getrocknet.

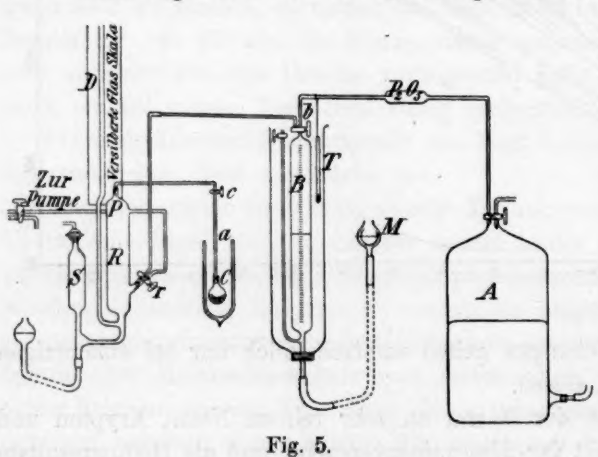


Fig. 5.

Die beigefügte Skizze zeigt den bei allen Versuchen benutzten

Apparat. Es ist daraus zu ersehen, dass es im wesentlichen ein Gasthermometer von konstantem Volumen ist, dessen Kugel C die Holzkohle enthält. Sämtliche Verbindungsröhren waren aus kapillarem Glasrohr und mit dem Gebläse aneinander geschmolzen. Das Ganze wird von passenden Stützen getragen, die auf dem Arbeitstisch angeschraubt sind. R ist das Reservoir, in das die gemessenen Gasvolumina aus der Bürette B eingelassen werden. Der Druck wurde am Manometerrohr D abgelesen mittels einer dicht hinter demselben angebrachten, versilberten Millimeterskala von Glas. Dabei wurde das Quecksilber in R immer gerade mit der in das Rohr eingeschmolzenen blauen Glasspitze P in Berührung gebracht. Das Volumen des Quecksilbers im Apparat wurde durch Heben oder Senken des Gefässes M, das, wie in der Skizze angedeutet, durch dickwandigen Gummischlauch angeschlossen war, geregelt. Luftblasen, die eingedrungen sein konnten, wurden im Rohr S abgefangen und durch den Hahn entfernt.

Das Volumen des toten Raumes, für den eine Korrektion eingeführt werden musste, besteht aus drei Teilen, die getrennt kalibriert wurden durch Wägen des vor dem Zusammenschmelzen enthaltenen Quecksilbers. 1. Von P bis a, welcher Teil bei Lufttemperatur bleibt, 0·62 ccm. Da dieses Volumen sehr klein ist, ist es mit einer gleichmässigen Temperatur von 18° in Rechnung gesetzt worden, so dass nur für den Druck eine Korrektion eingeführt wurde. 2. Von a bis zur Einmündung in die Kugel C. 3. Die Kugel selbst vermindert um das Volumen der Holzkohle. Da sich (2) und (3) beide auf der Temperatur des Versuches befanden, wurden ihre Volumina addiert. Sie betrugen 7·03 ccm. Die verbindenden Röhren bestanden aus dickwandigem Kapillarrohr von $^1/_2$ mm lichter Weite. Um die Holzkohle einzubringen, wurde der Abschnitt der Kapillare unter a an die Kugel angeschmolzen, dann wurde der Hals an einer geeigneten Stelle abgeschnitten, und nach dem Kalibrieren wurde die gewogene Holzkohle, 3 g für die meisten Versuche, eingeführt und das Wiederanschmelzen ohne Volumenänderung bewirkt. Um das Volumen dieses toten Raumes zu korrigieren, war es notwendig, das von der Holzkohle tatsächlich eingenommene zu kennen. Zu diesem Zwecke wurde mit einer besondern Portion derselben Holzkohle eine Reihe von Versuchen ausgeführt.

Eine Kugel von 70 ccm Fassungsraum war mit einem hohlen Stopfen versehen, der einen Hahn trug und in den Hals der Kugel eingeschliffen war, so dass er, wenn er eingefettet wurde, eine luftdichte Verbindung darstellte. Dieser Apparat wurde mit der Luftpumpe evakuiert und gewogen. Dann erfolgte die Einführung der Holzkohle, und

nach dem Erhitzen und Evakuieren, bis alle Luft und Feuchtigkeit entfernt war, wurde er wieder gewogen. Es sei bemerkt, dass dies mehrere Stunden erfordert, und dass aus 20 g Holzkohle, die nach vorausgehendem Reinigen und Trocknen der Luft ausgesetzt worden waren, mehr als 2 g Luft und Feuchtigkeit ausgetrieben wurden. Darauf wurde Wasser zu der Holzkohle in die evakuierte Kugel eintreten gelassen und unter vermindertem Druck gekocht. Nach dem Auffüllen mit Wasser bis zu einer Marke am Hals wurde die Wasser und Holzkohle enthaltende Kugel gewogen. Nach dem Entfernen der Holzkohle erfolgte die Bestimmung des Volumens der Kugel durch Füllen derselben bis zum gleichen Punkt wie vorher und Wägen.

Vor jedem Füllen und Wägen wurde der Apparat eine Zeitlang in einem Thermostaten bei 25° belassen.

Wir erhalten auf diese Weise das Gewicht des von einem bekannten Gewicht luftfreier Holzkohle verdrängten Wassers bei 25° und daher das spezifische Gewicht derselben. Zwei übereinstimmende Messungen an ungefähr 20 g Kohle gaben Werte von 1·67. Aus einer weitern Bestimmung mit 3 g in einer andern Kugel ergab sich ein spezifisches Gewicht von 1·68.

Bei dieser Bestimmung ist natürlich die Annahme gemacht worden, dass das Wasser nicht durch die Holzkohle selbst in beträchtlichem Masse aufgelöst oder in seinen Poren verdichtet wird. Die für die Dichte erhaltene Zahl erscheint indessen angemessen, und wir neigen der Ansicht zu, dass Lösung einer Flüssigkeit in Holzkohle sehr langsam erfolgt und nur durch die allmähliche Diffusion ihres Dampfes, und dass die meisten der bei Absorption von Jod und Farbstoffen beobachteten Wirkungen auf Oberflächenverdichtung beruhen, auf welche Weise sie von Freundlich und andern erklärt werden. Walker und Applebys Versuche zeigen auch eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit der auf die Oberflächenverdichtung gegründeten Formel, was, wie wir schon hervorgehoben haben, nicht der Fall ist, wenn wir es mit Gasen zu tun haben. Es ist wahrscheinlich, dass auch bei Flüssigkeiten langsam Lösung eintritt, so dass, wenn Holzkohle und Flüssigkeit lange in Berührung gelassen werden, sowohl Lösungs- wie Oberflächenverdichtungswirkungen zu beobachten sind.

Aus einigen Messungen über die Absorption von Helium ist zu ersehen, dass das Volumen des toten Raumes eine Bestätigung erfährt, denn das Volumen des vorhandenen Gases ist bei Temperaturen, bei denen es nicht absorbiert wird, genau gleich dem berechneten Wert

Es wurde keine Korrektion für die Änderung des Volumens der

Kugel und auch nicht desjenigen der Holzkohle mit der Temperatur angebracht, und es wurde angenommen, dass die beiden Effekte sich gegenseitig aufhoben.

Vor dem Beginn einer Messungsreihe mit einem Gas oder Gasgemisch wurde der ganze Apparat mittels einer Quecksilberpumpe durch den Hahn *r* evakuiert. Die Verbindungsröhren zwischen dem Quecksilbergasbehälter *A*, in dem das reine trockne Gas in Vorrat gehalten wurde, und der Bürette *B* konnte durch abwechselndes Heben und Senken des Gefässes *M* evakuiert werden, wobei das Gas nach *R* ausgetrieben und dann ausgepumpt wurde. Die Holzkohlekugel wurde darauf mit einem Mantel mit siedendem Chinolin umgeben und das Pumpen fortgesetzt, bis kein Gas mehr zu entfernen war. Das erweist sich als ausreichend, wenn das Gas nur ein reines Gas enthält. Wenn aber zu irgend einem Zwecke der Wiederzusammenstellung des Apparates Luft eingelassen worden ist, so muss ein Bad von siedendem Schwefel verwendet werden. Dann wird mehr Gas, wahrscheinlich einige der höher siedenden Bestandteile wie Krypton und Xenon, entwickelt. Auf diese Weise wird vollkommene Evakuierung bewirkt.

Dann wurde aus *A* durch das kleine Phosphorpentoxydrohr Gas in die in Zehntelkubikzentimeter geteilte und zuvor kalibrierte Bürette gelassen. Das Volumen wurde in jedem Falle mittels des offenen Seitenrohres auf den am Laboratoriumsbarometer abgelesenen Atmosphärendruck eingestellt. Ein gemessenes Volumen Gas wurde in das Reservoir *R* eintreten gelassen, indem vorher und nachher Ablesungen an der Bürette vorgenommen wurden. In jedem Falle war der Hahn *b* nach *R* zu offen, während *r* geschlossen war. Da das Gas im kapillaren Verbindungsrohr auf diese Weise immer unter Atmosphärendruck stand, war die Bestimmung seines Volumens überflüssig. Die Temperatur wurde an einem Thermometer abgelesen, das in den die Bürette umgebenden Wassermantel tauchte.

Die Kugel *C* wurde dann auf die Temperatur gebracht, bei der die Absorption bestimmt werden sollte, entweder durch Umgeben mit einem Dampfmantel oder durch Eintauchen in ein Vakuumgefäss mit der Kältemischung. Der Hahn *c* wurde geöffnet und das Quecksilberniveau allmählich auf die Spitze *P* eingestellt, und wenn genügend Zeit zur Herstellung des Gleichgewichtes verstrichen war, und das Quecksilberniveau im Manometerrohr völlig konstant blieb, wurde die Höhe desselben abgelesen und diejenige der Spitze *P* davon abgezogen. In beiden Fällen befand sich die Glasskala dicht hinter dem Rohr.

Die verwendeten Bäder konstanter Temperatur waren:

Siedendes Wasser	373° abs.
Siedender Alkohol	351° „
Siedender Schwefelkohlenstoff	321° „
Schmelzendes Eis	273° „
Ein Gemisch von $CaCl_2$ und Eis	245 bis 239° abs.
oder siedendes Ammoniak	236° abs.
Ein Brei von Äthylalkohol und festem Kohlendioxyd	194.7° abs.
Schmelzender Äther	145° abs.
Flüssige Luft	83° „

Die drei niedrigsten Temperaturen wurden an einem Pentanthermometer abgelesen, das mir Sir William Ramsay freundlichst geliehen hatte. Die Temperatur des siedenden Ammoniaks ist die am allgemeinsten angenommene. Sie ist, nach den Erfahrungen anderer Forscher, sehr unverzulässig, da die Oberflächenverdampfung eine erhebliche Abkühlung hervorbringt, wenn nicht besondere Vorsichtsmassregeln angewendet werden. Daher wurde in den spätern Versuchen von seiner Verwendung abgesehen, zugunsten einer aus Calciumchloridhexahydrat und Eis bestehenden Kältemischung.

Es erwies sich als unmöglich, die von v. Findlay in seinem Lehrbuch über die Phasenregel angegebene kryohydratische Temperatur von — 55° zu erreichen. Durch fortwährendes Umrühren in einem Vakuumgefäss liess sich indessen die Temperatur unschwer so lange konstant halten, dass sich das Gleichgewicht einstellen konnte, das ist eine Stunde nach dem Konstantwerden des Druckes. Die Temperaturen variierten zwischen — 28 und — 39°. In der Regel wurde die Temperatur durch Zugabe von mehr Eis oder mehr Kristallen geändert, unter Vornahme mehrerer Ablesungen. Die Temperaturen wurden auf einem einstellbaren Quecksilberthermometer mit in $^1/_{10}$-Grade geteilter willkürlicher Skala abgelesen. Die Skala war bei gewöhnlichen Temperaturen in einem Wasserbad durch Vergleich mit einem Normalthermometer und bei Null kalibriert. Bei Einstellung auf niedrige Temperaturen liegt der Eispunkt ebenfalls auf der Skala. Aus den vorgenommenen Ablesungen auf der willkürlichen Skala konnten so die richtigen Temperaturen berechnet werden.

Wenn in einem Versuch mehrere Ablesungen des Druckes und der Temperatur vorgenommen wurden, so sind dieselben in einer kleinen Kurve, die in der Regel die Bestimmung in schmelzendem Eise mitenthielt, graphisch dargestellt worden. Aus diesen Kurven wurden eine oder zwei festgelegte Temperaturen — für alle Versuche die gleiche — gewählt und Isothermen dafür gezeichnet.

Die übrigen höhern Temperaturen sind die gewöhnlich angenom-

menen; sie wurden für jede in den Dampfmänteln verwendete Flüssigkeit nur einmal geprüft. Für die Unterschiede im Siedepunkt infolge von Änderungen des Luftdruckes sind keine Korrektionen angebracht worden, da ohne Ausführung einer besondern Versuchsreihe die Absorptionen nicht hätten korrigiert werden können. Die zufriedenstellendsten Resultate werden durch den Ausgleich der Isothermen erhalten. Es ist von geringerer Wichtigkeit, die höhern Temperaturen mit Genauigkeit zu bestimmen, als die niedrigern, zum Teil weil, wenn nur kleine Gasvolumina absorbiert werden, der Wert von $\frac{dA}{dT}$ relativ klein ist, und zum Teil, weil die verhältnismässige Änderung der absoluten Temperatur natürlich auch geringer ist.

Das absorbierte Volumen, auf Normalbedingungen reduziert, ist demnach:

$$A = \frac{V.T_a 76}{273.B} - \frac{V_1 T.76}{273.P} - \frac{V_2 291.76}{273.P}.$$

Hierin ist:

V = die Differenz der Bürettenablesungen,
V_1 = das Volumen des eintauchenden toten Raumes,
V_2 = das Volumen des toten Raumes bei 18°,
T_a = die Bürettentemperatur,
T = die Versuchstemperatur,
P = der gemessene Druck,
B = der Barometerdruck,
A = das korrigierte Volumen, bezeichnet als die Absorption.

A wird dann für jede Temperatur gegen P aufgetragen, und das Ergebnis hiervon ist das schon erörterte Isothermendiagramm.

Für die spätere Berechnung der Konzentration des Gases im Holzkohlegasgemisch muss das Gewicht der gasfreien Holzkohle im Apparat bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurden die Absorptionskurven von O_2 und N_2 benutzt. Das bei 20° und 760 mm Druck absorbierte Volumen ergibt sich so zu nahezu 25 ccm für 3 g Holzkohle. Daher betrug das Gewicht der luftfreien Holzkohle:

$$3{\cdot}000 - 0{\cdot}035 = 2{\cdot}964\,\text{g},$$

welcher Wert als das Gewicht der Holzkohle angenommen wurde.

Die bei der Temperatur der flüssigen Luft ausgeführten Messungen sind in der Regel nicht befriedigend. Der Druck ist kaum ablesbar, solange nicht ein sehr grosses Gasvolumen absorbiert worden ist. Hiernach zeigt die Kurve einen raschen Anstieg, bis der Dampfdruck des reinen Gases erreicht ist. Die Ablesungen waren indessen nicht kon-

stant, d. h. nachdem scheinbar Gleichgewicht eingetreten war, und innerhalb 24 Stunden keine Druckänderung mehr stattgefunden hatte, wurde manchmal ein niedrigerer Druck erhalten, wenn man erwärmte und wieder abkühlte. Auch bewirkt eine sehr geringe Temperaturänderung eine sehr grosse Änderung der Absorption. Um die Isotherme bei der Temperatur der flüssigen Luft aufzuzeichnen, wäre es notwendig, mit einer viel kleinern Holzkohlenmenge, 0·5 g oder sogar weniger, zu arbeiten. Prof. Ostwald[1]) lenkt die Aufmerksamkeit auf den Unterschied im Verhalten von Gasen oberhalb und unterhalb des kritischen Punktes in bezug auf die Absorption. Er weist auch auf die Wahrscheinlichkeit eines Umkehrpunktes der Kurve in der Nachbarschaft des normalen Siedepunktes hin. Es erscheint daher möglich, dass eine Kurve, die dem nicht realisierbaren Teil der Dampfdruckkurve einer reinen Flüssigkeit ähnlich ist, das ist derjenige Teil, in dem $\frac{dV}{dP}$ einen positiven Wert besitzt, bei der Holzkohlenabsorptionsisotherme verfolgt werden könnte, da alle Änderungen viel langsamer verlaufen, wie bei einer einzelnen Substanz.

Unerwartete Maximal- und Minimalablesungen für den Druck sind in mehrern Fällen festgestellt worden, aber nur, wenn das Volumen des Gases im Apparat mehr als 100 ccm beträgt. Ein oder zwei Fälle, in denen Ablesungen gemacht worden sind, seien erwähnt.

1. Mit einem Gemisch von 43 ccm N_2 und 63 ccm CO. Die Ablesung bei 194·7° abs. betrug 21·6 cm. Darauf wurde ein Bad von flüssiger Luft angewendet, worauf vollständige Absorption stattfand. Beim Erhöhen der Temperatur auf den frühern Betrag von 194·7° stieg der Druck rasch, erreichte ein Maximum von 21·8 cm und fiel dann im Verlauf von 40 Minuten wieder auf 21·4 cm.

2. Mit einem Gemisch von 43 ccm N_2 und 81·7 ccm CO wurde eine viel auffallendere Wirkung beobachtet. Die Ablesung bei 194·7° betrug 32·7 cm; das Gleichgewicht hatte sich rasch eingestellt. Die Kugel wurde dann auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt und nachher wieder in das Bad von Alkohol und fester Kohlensäure gebracht. Der Druck stieg dann fortgesetzt während mehrerer Stunden von ungefähr 1 mm bei der Temperatur der flüssigen Luft auf ungefähr 60 cm, so dass es das Aussehen hatte, als hätte der Apparat eine kleine Undichtigkeit. Dann fiel der Druck wieder allmählich, ungefähr 4 cm in 1½ Stunden. Indessen reichte die Zeit nicht zur Beobachtung des Gleichgewichtspunktes aus. Die ursprüngliche Ablesung fällt in die

[1]) Lehrbuch 236 (1906).

Kurve und steht mit den schon erörterten Formeln in Übereinstimmung. Der gleiche Vorgang wurde auch mit Sauerstoff und Kohlenoxyd allein beobachtet.

3. Die entgegengesetzte Wirkung, das ist eine Minimalablesung, wurde nur einmal beobachtet. Der Apparat enthielt 400 ccm Sauerstoff, und die Kugel war die ganze Nacht hindurch in einem grossen Kolben mit flüssiger Luft belassen worden. Am Morgen wurde sie sehr rasch in einen Vakuumzylinder mit flüssiger Luft übergeführt — etwas Sauerstoff war natürlich aus der Holzkohle in das Reservoir hinausgetrieben worden. Der Druck fiel jedoch rasch bis etwas unter das erste Gleichgewicht und fing dann an zu steigen, dabei wieder durch den Gleichgewichtspunkt hindurchgehend. Die Temperatur der flüssigen Luft wurde am Pentanthermometer abgelesen und erwies sich als ganz konstant. Es war wieder nicht möglich, den Endwert während des Tages zu beobachten, aber nach Verlauf der Nacht wurde der ursprüngliche Druck von ungefähr 12 cm beobachtet. Die Ablesungen sind indessen wertlos, denn es ist klar, dass mehrere Wirkungen gleichzeitig beobachtet werden. Wahrscheinlich beteiligen sich sowohl langsame Lösung wie raschere Oberflächenabsorption, und in jedem Falle wird der normale Siedepunkt des reinen Gases durchlaufen, obgleich bei niedrigem Druck.

In allen Fällen, in denen genaue Messungen ausgeführt worden sind, sind extreme Temperaturänderungen vermieden, und ist das Gas langsam zur Holzkohle zugelassen worden. Es ist auf diese Weise ganz leicht, derartige Oscillationen zu vermeiden, wenn mit mässigen Gasmengen, d. h. nicht mehr als 150 ccm gearbeitet wird. Das Gleichgewicht wurde als vollkommen eingestellt erachtet, wenn nach längerer Konstanz des Druckes eine geringe Temperaturerhöhung eine entsprechende geringe Drucksteigerung hervorrief. Bei dem Kohlendioxyd-Alkoholbrei wird das leicht erreicht, indem man das Gemisch etwas flüssiger werden lässt, wobei die Temperatur um 2 bis 3° steigt.

Im Falle des Argons war der Dampfdruck des reinen Gases bei der Temperatur der flüssigen Luft offenbar erreicht, wenn 330 ccm Gas von der Holzkohle absorbiert worden waren. Es ist indessen nicht wahrscheinlich, dass dies ein wahrer Gleichgewichtszustand ist, und es ist wohl richtiger anzunehmen, dass, wenn genügend lange gewartet worden wäre, sich eine weitere Abnahme des Gasdruckes hätte beobachten lassen.

Absorption von Helium.

Nachdem die Resultate und Messmethoden von einem allgemeinen Standpunkt aus behandelt worden sind, ist es notwendig, für jedes

einzelne Gas einige besondere Angaben zu machen. Da die Absorption von Helium selbst bei der Temperatur der flüssigen Luft sehr klein ist, war es nicht möglich, die Messungen zu irgend welchen weitern Berechnungen zu verwenden.

Das Helium war ein sehr reines Präparat, das mir Sir William Ramsay freundlichst geliehen hatte, und das von ihm durch Erhitzen des Minerals Cleveït erhalten worden war.

Die folgende Tabelle gibt die numerischen Resultate, wie vorher angeordnet:

P	*T*	*V*	Nicht absorbiert	Absorbiert
48·4	290°	4·64	4·64	0·0
32·7	195	„	4·50	0·14
12·0	83	„	3·64	1·00
70·4	287°	6·71	6·71	0·0
17·1	83	„	5·33	1·38
67·4	195°	9·71	9·25	0·47
50·3	145	„	9·22	0·52
23·5	83	„	7·32	2·40
42·76	83°	17·80	14·34	3·46
70·50	83°	27·45	21·00	5·45

In diesen Versuchen wurden für die ersten beiden Konzentrationen Ablesungen bei gewöhnlichen Temperaturen, nämlich 14 und 17°, in einem Wasserbad vorgenommen. In jedem dieser Fälle entsprechen die für den toten Raum berechneten Volumina genau dem eingeführten Gasvolumen. Das bedeutet, dass wenn bei diesen Temperaturen keine messbare Absorption erfolgt, das Volumen des toten Raumes und daher dasjenige, das von der Holzkohle eingenommen wird, eine direkte Bestätigung erfährt. Die entsprechenden Drucke waren 48, bzw. 70 cm, so dass eine Prüfung innerhalb eines beträchtlichen Bereiches stattgefunden hat.

Helium zeigt demnach selbst bei der Temperatur der flüssigen Luft eine sehr geringe Absorption. Die in einem sehr weiten Massstab aufgetragenen Resultate geben eine fast gerade Linie; die einzige ausgesprochene Abweichung tritt bei $p = 23{\cdot}5$ auf. Wahrscheinlich ist diese Beobachtung fehlerhaft. Es ist auch möglich, dass das Gleichgewicht nicht völlig erreicht war. Der Druck ist zu niedrig, um mit den andern Punkten in Einklang zu stehen ($p = 24{\cdot}5$ ist die wahrscheinliche Korrektion).

Absorption von Argon.

Die nächsten Versuche wurden mit Argon ausgeführt, und mit Hilfe der mit diesem Gase erhaltenen Resultate sind die schon beschriebenen allgemeinen Beziehungen ausgearbeitet worden.

Die Gas wurde gewählt, da zu erwarten war, dass es die Erscheinungen in ihrer einfachsten Gestalt zeigen würde, denn seine chemische Trägheit macht es äusserst unwahrscheinlich, dass irgend welche Verbindung mit der Holzkohle die Absorption begleitet, während seine Einatomigkeit im gasförmigen Zustand die Möglichkeit der Association oder Dissociation bei der Absorption auf ein Mindestmass beschränkt.

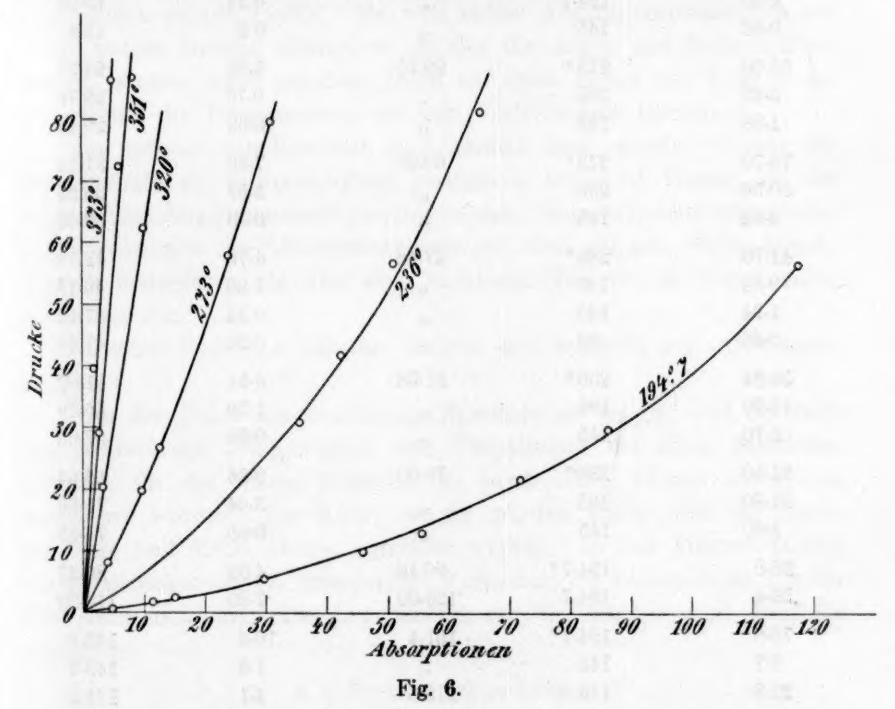


Fig. 6.

Eine grosse Menge ziemlich reinen feuchten Argons wurde mir in freundlicher Weise von Sir William Ramsay zur Verfügung gestellt. Es wurde dann von mir in der üblichen Weise gereinigt.

Die folgende Tabelle umfasst die experimentellen Ergebnisse bei allen untersuchten Temperaturen und Drucken:

P	*T*	*V*	Vol. nicht absorb.	Vol. absorbiert
39·40	375°	4·87	2·97	1·90
29·16	351	„	2·32	2·55
20·32	321	„	1·77	3·10

P	*T*	*V*	Vol. nicht absorb.	Vol. absorbiert
8·16	273	„	0·81	4·06
0·80	194·7	„	0·11	4·76
86·50	373°	11·44	6·32	4·92
72·24	351	„	5·74	5·70
19·70	273	„	1·97	9·47
1·90	194·7	„	0·26	11·18
0·40	145	„	0·12	11·32
86·80	351°	15·43	6·92	8·51
62·50	321	„	5·43	10·00
26·60	273	„	2·66	12·77
2·40	194·7	„	0·33	15·10
0·60	145	„	0·2	15·2
58·00	273°	29·75	5·80	23·95
5·42	195	„	0·75	29·70
1·28	145	„	0·33	29·42
79·70	273°	39·08	7·98	31·10
30·96	236	„	3·57	35·51
2·34	145	„	0·43	38·65
41·70	236°	47·48	4·78	42·70
9·84	195	„	1·36	46·12
1·94	145	„	0·34	47·14
0·46	83	„	0·20	47·28
56·84	236°	57·58	6·51	51·07
12·90	195	„	1·79	55·79
2·70	145	„	0·58	57·00
81·50	236°	75·00	9·36	65·64
21·80	195	„	3·04	71·96
3·60	145	„	0·65	74·35
29·5	194·7°	90·46	4·09	86·37
56·4	194·7	126·00	7·80	118·20
75·8	194·7°	151·4	10·6	140·8
9·7	145	„	1·8	149·6
22·8	145	175·3	4·1	171·2
36·0	145	197·1	5·4	190·7
1·7	83	„	0·4	196·7
79·0	145	242·4	14·4	228·0
37·9	83	„	12·0	230·4
41·0	83	290·0	13·0	277·0

Man sieht, dass für das Argon das Bad des siedenden Ammoniaks verwendet wurde. Da die die Holzkohle enthaltende Kugel klein ist und bis auf den Boden eines grossen Vakuumgefässes eingetaucht wurde, ist wahrscheinlich der Siedepunkt annähernd richtig, und die ausgeglichene

Isotherme ziemlich zuverlässig. Ein Thermometer zur direkten Temperaturmessung stand zu jener Zeit nicht zur Verfügung.

Bei der Berechnung der Verhältnisse $\frac{T_0}{T}$ nach den Ramsay- und Youngschen Gesetz sind, wie bereits erwähnt, Wasser, Sauerstoff und Argon selbst sukzessive als Normalsubstanzen benutzt worden. Diese Dampfdrucke wurden, resp. aus den Angaben von Regnault, Travers, Senter, Jaquerod, Ramsay und Travers entnommen. Die beiden letzten Stoffe geben, wenn sie resp. durch die Ramsay- und Youngsche Regel unter Verwendung von Wasser als Bezugssubstanz geprüft werden, vollkommen gerade Linien. Da sich meine Absorptionsmessungen auf etwas tiefere Drucke erstrecken als die für Argon und Sauerstoff zitierten, wurden diese geraden Linien auf einen Druck von 5 cm extrapoliert und die Temperaturen aus den Verhältnissen berechnet.

Da indessen die Resultate ganz ähnlich sind, einerlei welcher der drei Dämpfe als Bezugssubstanz genommen wird, ist Wasser als die in jeder Beziehung bequemste gewählt worden. Das wäre nicht wünschenswert, wenn sich die Absorptionsmessungen über ein sehr weites Druckbereich erstreckten, da dies aber nicht der Fall ist, so liegen keine Bedenken vor.

In allen folgenden Tabellen bezieht sich daher T_0 nur auf Wasserdampf.

Um die Natur der erhaltenen Resultate zu zeigen, sind im Falle des Argons die Temperaturen und Verhältnisse bei allen gewählten Drucken für die beiden Isosteren bei 5 ccm, resp. 10 ccm Absorption angeführt worden. Der Kürze wegen werden später nur die Werte bei 5 cm und 60 cm Druck angeführt werden. In den Figuren stellen die Isosterenkurven die berechneten Werte dar; die beobachteten Punkte sind darin markiert. Die Logarithmen der Verhältnisse sind ebenfalls angegeben.

$A = 5$ ccm $\log C = \bar{1}{\cdot}4744$

P	T	T_0	R	$\log R$
5	251·0	311·3	1·240	0·0934
10	272·7	324·6	1·190	
15	286·8	333·1	1·160	
20	298·0	339·4	1·138	
25	308·6	344·6	1·117	
30	316·6	349·0	1·102	
40	330·8	356·0	1·076	
50	342·5	361·7	1·056	
60	352·4	366·5	1·040	0·0170

P	T	T_0	R	$\log R$
		$A = 10$ ccm $\log C = \bar{1}{\cdot}7771$		
5	229·8	311·3	1·355	0·1319
10	248·8	324·6	1·305	
15	261·7	333·1	1·273	
20	271·5	339·4	1·250	
25	280·2	344·6	1·230	
30	287·7	349·0	1·213	
40	298·8	356·0	1·187	
50	310·4	361·7	1·165	
60	318·7	366·5	1·150	0·0607
		$A = 15$ ccm $\log C = \bar{1}{\cdot}972$		
5	216·6	311·3	1·437	0·1574
60	298·5	366·5	1·228	0·0892
		$A = 20$ ccm $\log C = 0{\cdot}076$		
5	207·5	311·3	1·500	0·1761
60	284·5	366·5	1·288	0·1100
		$A = 25$ ccm $\log C = 0{\cdot}171$		
5	200·0	311·3	1·558	0·1925
60	272·7	366·5	1·344	0·1284
		$A = 30$ ccm $\log C = 0{\cdot}249$		
5	194·0	311·3	1·604	0·2025
60	263·8	366·5	1·388	0·1425
		$A = 60$ ccm $\log C = 0{\cdot}5426$		
5	171·5	311·3	1·815	0·2586
60	230·5	366·5	1·590	0·2014
		$A = 120$ ccm $\log C = 0{\cdot}8283$		
5	146·7	311·3	2·122	0·3267
60	195·0	366·5	1·880	0·2742
		$A = \infty$ $\log C = 2{\cdot}0000$		
5	67·12	311·3	4·638	0·6663
60	84·89	366·5	4·317	0·6352

Die beiden letzten Zahlen beziehen sich auf reines Argon.

Man sieht, dass der Unterschied zwischen den Verhältnissen bei 5 cm und 60 cm regelmässig mit zunehmender Konzentration zunimmt, während die Differenz der Logarithmen abnimmt. Jede dieser Beziehungen ergibt, wenn sie gegen die Logarithmen der Konzentrationen graphisch dargestellt wird, vollkommen glatte Kurven, und die offenbare Einfachheit aller Beziehungen ist auffallend.

Die Bertrandsche Dampfdruckformel ist bereits erörtert worden, ebenso wie die Methode der Berechnung der Konstanten. Die beiden allgemeinen Formeln für a und $\log g$ sind ebenfalls angegeben worden. Im Falle des Argons geben die folgenden Gleichungen sehr gute Resultate:

$$a = 13{\cdot}12 + {}^{250}/_{24}(2 - \log C)$$

$$\log g = 0{\cdot}1085 + 0{\cdot}012\,(2 - \log(C + 1)).$$

Die Gesamtheit der Ergebnisse kann auf diese Weise mit Hilfe von nur zwei willkürlichen Konstanten ausgedrückt werden.

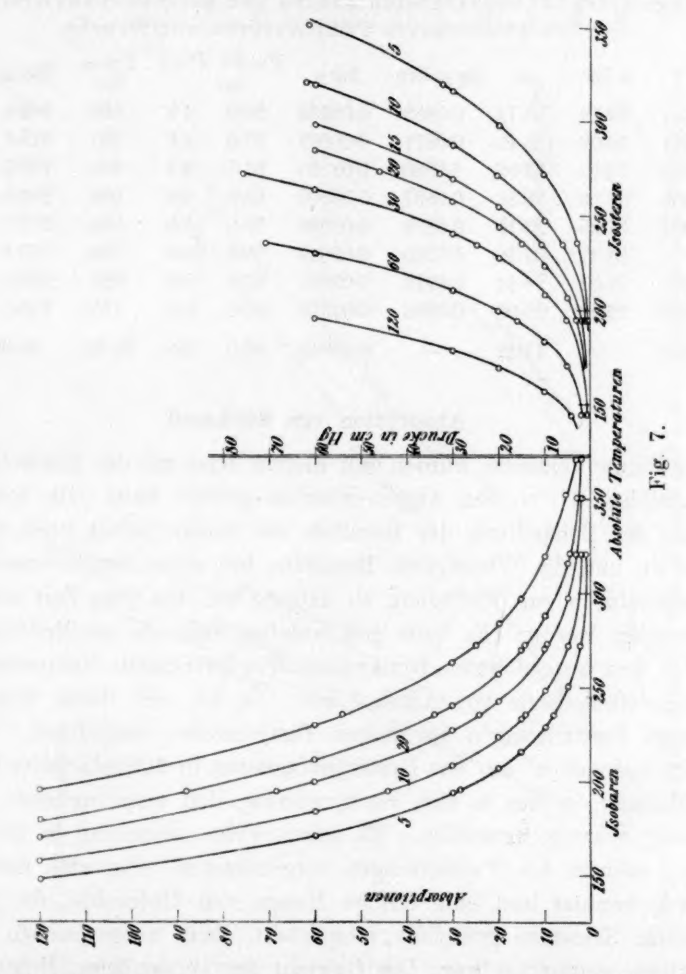


Fig. 7.

Die Konstanten wurden durch Auftragen von a gegen $(2 - \log C)$ und von $\log g$ gegen $\log(C + 1)$ erhalten, indem gerade Linien gezogen wurden, die sich diesen Punkten so gut wie möglich anpassten.

Die Ergebnisse sind in dem beigefügten Diagramm dargestellt.

Die folgende Tabelle gibt die aus den experimentellen Daten gefundenen und die aus den Gleichungen berechneten Konstanten. Zurück-

berechnete Drucke und Temperaturen sind ebenfalls mit den beobachteten Zahlen verglichen.

Tabelle der Konstanten in der Formel $P = \left[g\,\frac{T-a}{T}\right]^{\frac{1}{50}}$ für bestimmte Konzentrationen, abgeleitet aus beobachteten Zahlen und berechnet aus Gleichungen, auch rückberechnete Temperaturen und Drucke.

A	C	a ber.	a	$\log g$ ber.	$\log g$	$P=60$ ber.	$P=5$	$T_{60\,cm}$ ber.	$T_{50\,cm}$	$T_{5\,cm}$ ber.	$T_{5\,cm}$
5	0·317	39·14	37·74	0·0859	0·08469	55·0	4·2	357	352·4	256	251·[illegible]
10	0·631	36·02	35·45	0·0871	0·08669	57·0	4·6	322	318·7	232	229·[illegible]
15	0·989	34·22	33·92	0·0880	0·08790	57·7	4·7	300	298·5	218	216·6
20	1·256	32·93	32·88	0·0887	0·08900	58·3	4·9	286	284·5	208	207·5
25	1·564	31·93	32·15	0·0894	0·08996	59·0	5·0	274	272·7	200	200·[illegible]
30	1·871	31·12	31·30	0·0900	0·09040	59·5	5·0	264	263·8	194	194·[illegible]
60	3·673	28·07	28·44	0·0925	0·09266	63·0	5·5	229	230·5	170	171·5
120	7·090	25·12	25·03	0·0954	0·09515	60·0	5·0	195	195·0	147	146·7
∞	100·000	—	13·12	—	0·10848	60·0	5·0	84·83	84·89	67·06	67·[illegible]

Absorption von Stickstoff.

Einige Versuche wurden mit diesem Gase mit der Holzkohlenprobe ausgeführt, die zu den Argonversuchen gedient hatte. Die jetzige Methode der Behandlung der Resultate war damals jedoch noch nicht entwickelt, und die Wichtigkeit, Resultate, bei einer Anzahl verschiedener Temperaturen zur Verfügung zu haben, war um jene Zeit noch nicht gewürdigt worden. Es hatte sich ergeben, dass die zur Erzielung einer guten und ausgedehnten Isothermenkurve geeignetste Temperatur, diejenige eines Breis von Alkohol und CO_2 ist, und daher wurden nur wenige Bestimmungen bei andern Temperaturen ausgeführt. Da diese nicht ausreichen, um das Isosterendiagramm in befriedigender Weise zu bestimmen, erwies es sich als notwendig, den ursprünglichen Apparat wieder zusammenzustellen. Es wurde keine Änderung in der Anordnung oder in den Verbindungen vorgenommen, aber eine neue Kugel wurde benutzt und eine frische Menge von Holzkohle, die mit verdünnter Salzsäure gründlich ausgekocht, dann ausgewaschen und im Vakuum getrocknet war. Das Gewicht der verwendeten Holzkohle betrug 2·8210 anstatt 3·000 g in den frühern Versuchen.

Es ergab sich, dass, wenn die absorbierten Volumina in der zweiten Versuchsreihe mit dem Verhältnis $\frac{3{\cdot}00}{2{\cdot}82}$ multipliziert wurden, die Resultate bei allen Temperaturen, bei denen Bestimmungen wiederholt wurden, mit den früher erhaltenen Ergebnissen übereinstimmten.

Die Kurven sind so mit den frühern Zahlen vergleichbar gemacht worden.

Der Apparat wurde von neuem kalibriert, da natürlich alle Volumina etwas verschieden waren; die nicht absorbierten Volumina sind daher

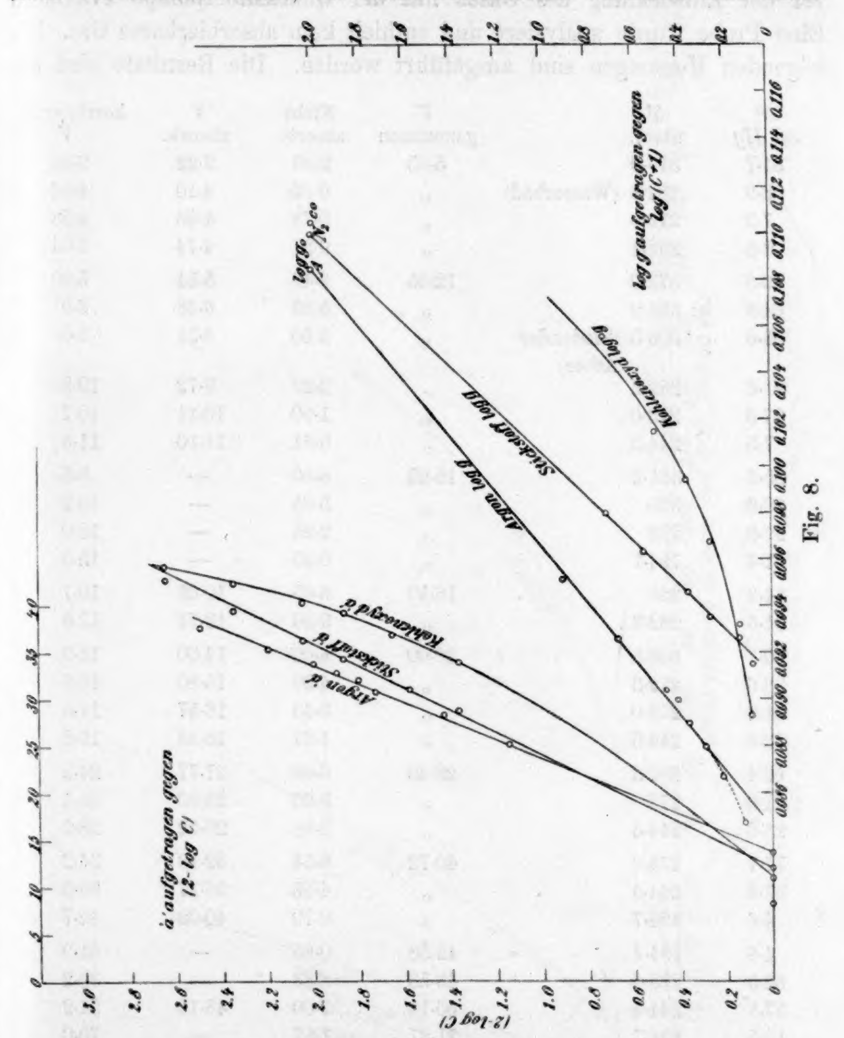


Fig. 8.

nicht vergleichbar. Es wurden dieselben Temperaturbäder benutzt, ausgenommen, dass ein Eis-Chlorcalciumbad das früher verwendete Bad von flüssigem Ammoniak ersetzte. Die Temperatur des Gemisches wurde auf die schon erklärte Weise bestimmt.

Für beide Versuchsreihen wurde der Stickstoff durch Erwärmen

eines Gemisches von $NaNO_2$ und NH_4Cl und Leiten des Gases durch H_2SO_4 und über rotglühendes Kupfer und Kupferoxyd und über P_2O_5 in einen Quecksilbergasbehälter hergestellt. Der ganze Apparat wurde vor der Entwicklung des Gases mit der Quecksilberpumpe evakuiert. Eine Probe wurde analysiert und enthielt kein absorbierbares Gas. Die folgenden Messungen sind ausgeführt worden. Die Resultate sind auf

P cm *Hg*	*T* absol.		*V* genommen	Nicht absorb.	*V* absorb.	korrigiertes *V*
34·7	373·0		5·05	2·83	2·22	2·36
8·9	282·3	(Wasserbad)	„	0·95	4·10	4·36
7·2	273·0		„	0·79	4·26	4·53
2·5	239·4		„	0·31	4·74	5·04
79·3	373·0		12·05	6·47	5·54	5·90
64·3	351·2		„	5·55	6·46	6·9
35·6	306·5	(Siedender Äther)	„	3·50	8·51	9·0
21·6	282·3		„	2·29	9·72	10·3
17·3	273·0		„	1·90	10·11	10·7
7·5	244·5		„	0·91	11·10	11·8
85·5	351·2		15·25	6·80	—	8·5
60·6	320		„	5·05	—	10·2
22·9	273		„	2·25	—	13·0
1·4	194·7		„	0·25	—	15·0
64·3	320		16·10	6·05	10·05	10·7
31·6	282·3		„	3·36	12·74	13·6
60·7	306·5		20·00	6·00	14·00	14·9
38·6	282·3		„	4·20	15·80	16·8
31·2	273·0		„	3·43	16·57	17·6
13·6	244·5		„	1·67	18·33	19·5
62·4	282·3		29·40	6·63	27·77	24·2
51·0	273		„	5·60	23·80	25·4
23·6	244·5		„	2·88	26·52	28·2
77·7	273·0		40·72	8·54	32·18	34·2
37·3	244·5		„	4·55	36·17	38·5
4·6	194·7		„	0·70	40·02	42·7
4·6	194·7		42·58	0·65	—	41·9
82·5	273·0		43·53	8·33	—	35·2
57·3	244·5		55·10	7·00	48·10	51·2
13·5	194·7		71·87	1·87	—	70·0
25·3	194·7		100·05	3·55	—	96·5
51·8	194·7		128·10	7·10	—	121·0
1·3	83		155·8	0·4	—	155·4
2·2	83		183·8	0·6	—	183·2
3·3	83		240·3	1·0	—	239·3
34·3	83		278·4	10·6	—	267·8

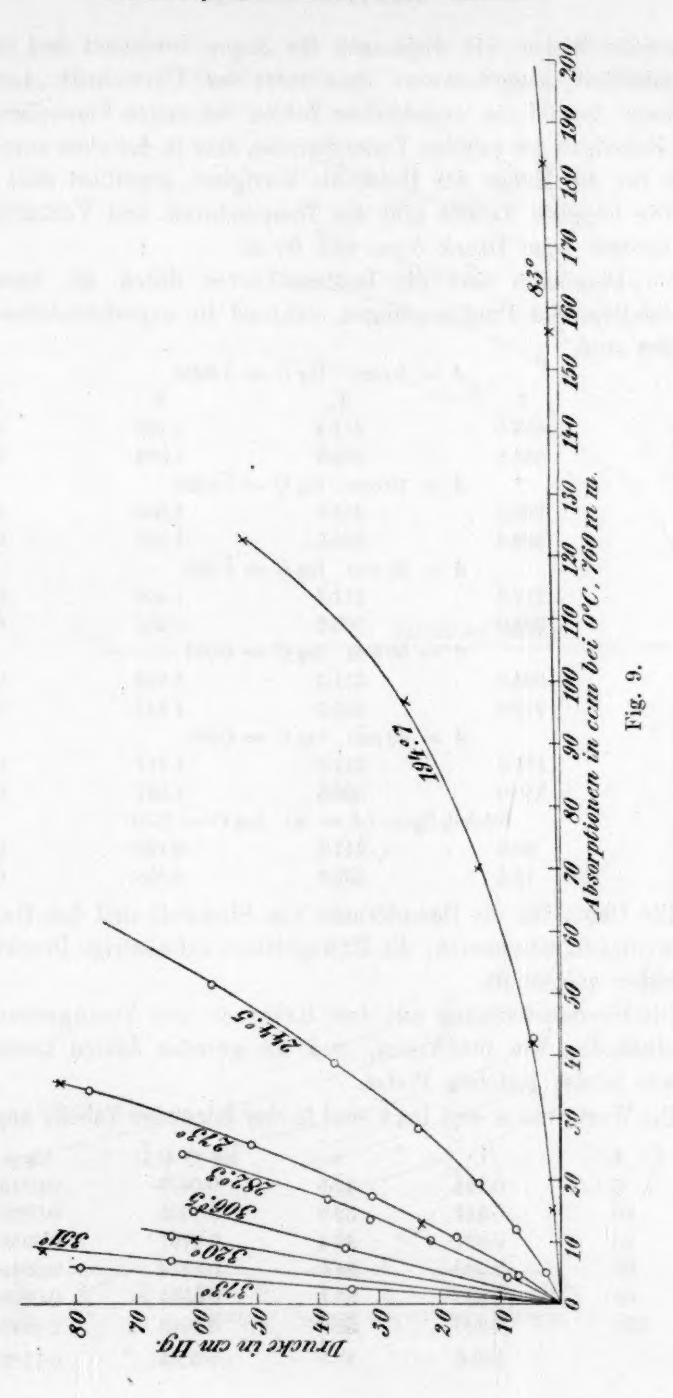

Absorptionen in ccm bei 0°C, 760 mm.
Drucke in cm Hg.
83°
194°.7
244°.5
273°
282°.3
306°.5
320°
351°
373°

Fig. 9.

die gleiche Weise, wie diejenigen für Argon berechnet und sind ähnlich tabelliert, ausgenommen, dass unter der Überschrift „korrigiertes Volumen" sowohl die tatsächlichen Zahlen der ersten Versuchsreihe wie auch diejenigen der zweiten Versuchsreihe, aber in der oben angegebenen Weise für die Menge der Holzkohle korrigiert, angeführt sind.

Die folgende Tabelle gibt die Temperaturen und Verhältnisse für jede Isostere beim Druck 5 cm und 60 cm.

Im Diagramm sind die Isosterenkurven durch die berechneten zwischenliegenden Punkte gezogen, während die experimentellen Punkte markiert sind.

P	T	T_0	R	$\log R$
		$A = 5$ ccm $\log C = \bar{1}{\cdot}3231$		
5	262·0	311·3	1·190	0·0755
60	354·5	366·5	1·034	0·0145
		$A = 10$ ccm $\log C = \bar{1}{\cdot}6231$		
5	239·5	311·3	1·300	0·1139
60	322·4	366·5	1·137	0·0557
		$A = 20$ ccm $\log C = \bar{1}{\cdot}922$		
5	217·8	311·3	1·430	0·1553
60	292·0	366·5	1·255	0·0986
		$A = 30$ ccm $\log C = 0{\cdot}097$		
5	204·0	311·3	1·526	0·1835
60	272·0	366·5	1·347	0·1294
		$A = 60$ ccm $\log C = 0{\cdot}392$		
5	181·3	311·3	1·717	0·2347
60	240·0	366·5	1·527	0·1838
		Stickstoffgas ($A = \infty$) $\log C = 2{\cdot}00$		
5	60·0	311·3	5·190	0·7152
60	75·5	366·5	4·855	0·6861

Die Daten für die Dampfdrucke von Stickstoff sind den Balyschen Bestimmungen entnommen; die Extrapolation auf niedrige Drucke wurde wie früher ausgeführt.

Die Übereinstimmung mit dem Ramsay- und Youngschen Gesetz ist vollständig, wie für Argon, und die geraden Linien konvergieren ebenfalls in der gleichen Weise.

Die Werte von a und $\log g$ sind in der folgenden Tabelle angegeben.

A	C	a	$\log(C+1)$	$\log g$
5	0·224	42·8	0·0878	0·0915
10	0·447	39·6	0·1605	0·0926
20	0·891	36·4	0·2767	0·0935
30	1·330	34·5	0·3674	0·0946
60	2·625	31·3	0·5593	0·0963
100	4·300	28·9	0·7243	0·0980
	100·0	11·9	2·0043	0·1100

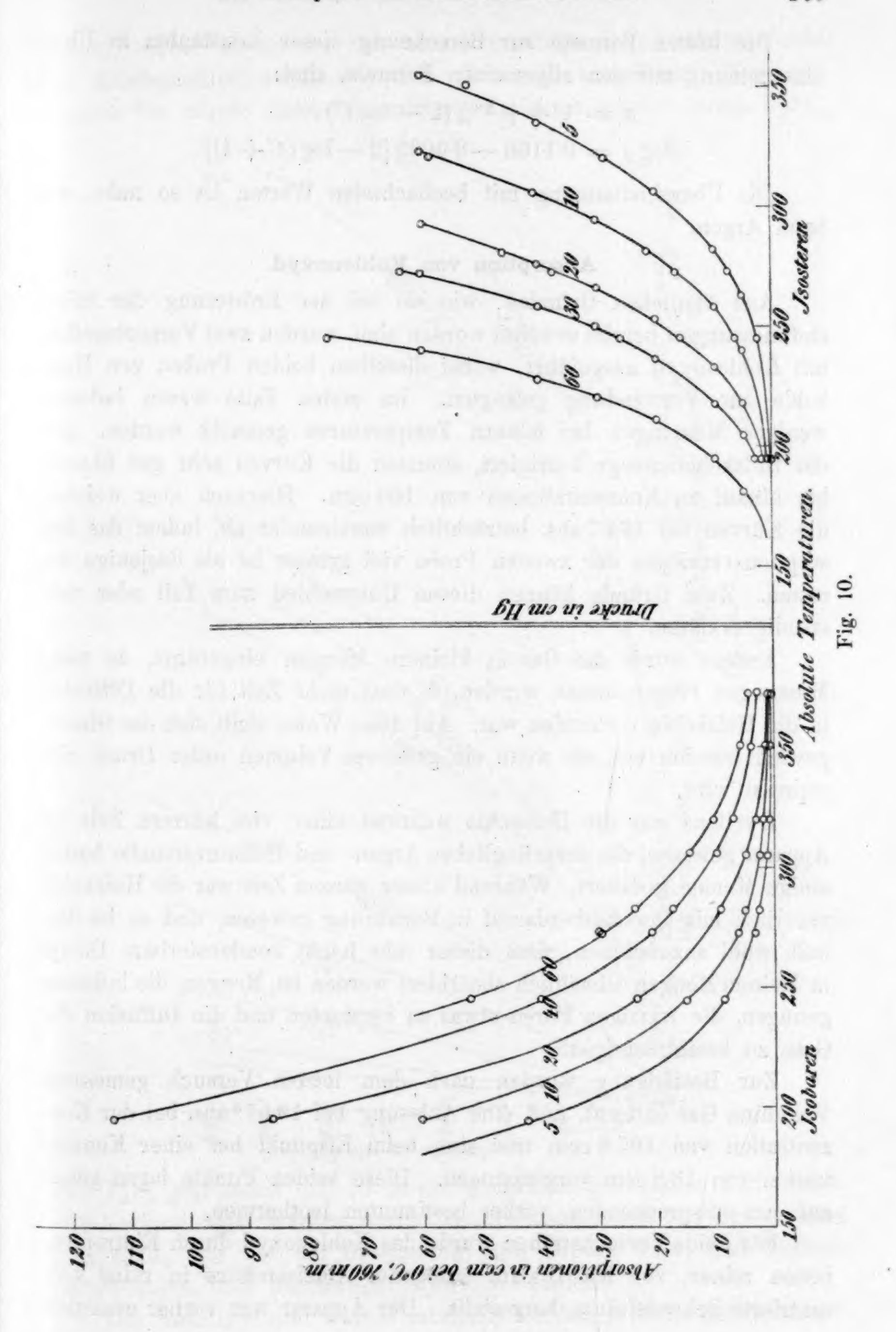

Absolute Temperaturen
Isosteren
Isobaren
Drucke in cm Hg
Absorptionen in ccm bei 0°C, 760 mm

Fig. 10.

Die besten Formeln zur Berechnung dieser Konstanten in Übereinstimmung mit den allgemeinen Formeln, sind:

$$a = 11{\cdot}9 + {}^{290}/_{4}\,(2 - \log C),$$
$$\log g = 0{\cdot}1100 - 0{\cdot}0095\,[2 - \log(C+1)].$$

Die Übereinstimmung mit beobachteten Werten ist so nahe, wie beim Argon.

Absorption von Kohlenoxyd.

Aus ähnlichen Gründen, wie sie bei der Erörterung der Stickstoffmessungen bereits erwähnt worden sind, wurden zwei Versuchsreihen mit Kohlenoxyd ausgeführt, wobei dieselben beiden Proben von Holzkohle zur Verwendung gelangten. Im ersten Falle waren indessen weniger Messungen bei höhern Temperaturen gemacht worden. Für die Holzkohlenmenge korrigiert, stimmen die Kurven sehr gut überein bis hinauf zu Konzentrationen von 100 ccm. Hiernach aber weichen die Kurven bei 194·7 abs. beträchtlich voneinander ab, indem das Absorptionsvermögen der zweiten Probe viel grösser ist als dasjenige der ersten. Zwei Gründe können diesen Unterschied zum Teil oder vollständig erklären.

Erstens wurde das Gas in kleinern Mengen eingeführt, da mehr Messungen vorgenommen wurden, so dass mehr Zeit für die Diffusion in die Holzkohle vorhanden war. Auf diese Weise stellt sich das Gleichgewicht rascher ein, als wenn ein grösseres Volumen unter Druck eingepresst wird.

Zweitens war die Holzkohle während einer viel kürzern Zeit im Apparat gewesen, die ursprünglichen Argon- und Heliumversuche hatten einige Monate gedauert. Während dieser ganzen Zeit war die Holzkohle natürlich mit Quecksilberdampf in Berührung gewesen, und es ist deshalb wohl anzunehmen, dass dieser sehr leicht kondensierbare Dampf in kleinen Mengen allmählich absorbiert worden ist, Mengen, die indessen genügen, die winzigen Poren etwas zu verstopfen und die Diffusion der Gase zu beeinträchtigen.

Zur Bestätigung wurden nach dem letzten Versuch gemessene Volumina Gas entfernt, und eine Ablesung bei 194·7° abs. bei der Konzentration von 105·8 ccm und eine beim Eispunkt bei einer Konzentration von 13·8 ccm vorgenommen. Diese beiden Punkte lagen genau auf den entsprechenden, vorher bestimmten Isothermen.

Für beide Versuchsreihen wurde das Kohlenoxyd durch Eintropfenlassen reiner, von Kahlbaum bezogener Ameisensäure in reine konzentrierte Schwefelsäure hergestellt. Der Apparat war vorher evakuiert

worden, wobei die in der Schwefelsäure gelöste Luft entfernt wurde. Die Ameisensäure wurde vor dem Gebrauch ausgekocht. Das entwickelte Gas wurde durch konzentrierte Kalilauge geleitet, durch H_2SO_4

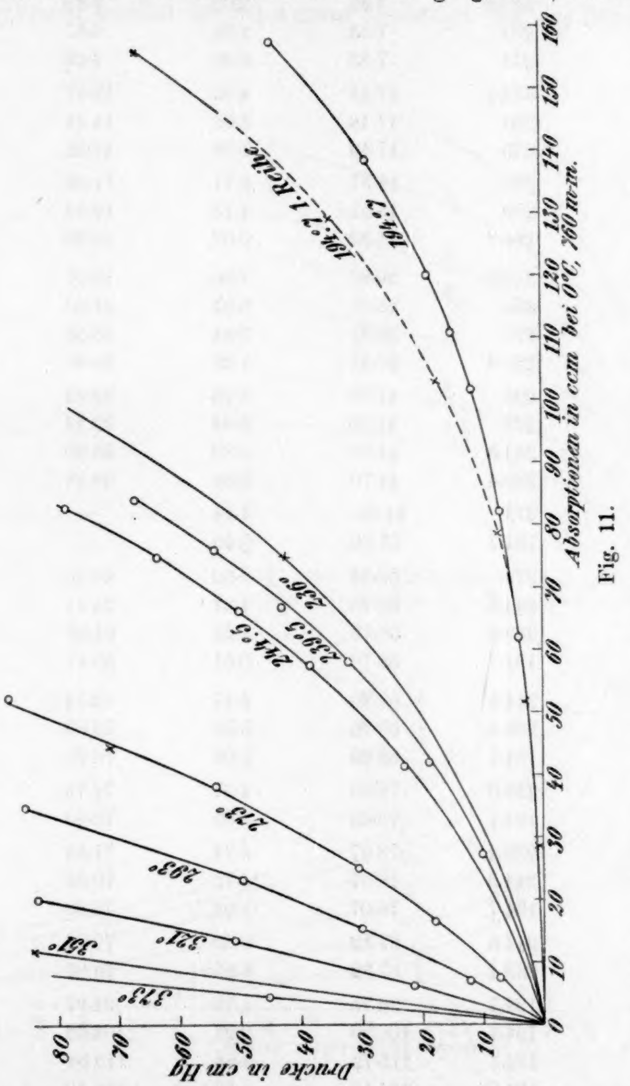


Fig. 11.

und P_2O_5 getrocknet und in einem Quecksilbergasbehälter aufbewahrt. Alle Verbindungen wurden durch Zusammenschmelzen mit dem Gebläse hergestellt, wie bei der Gewinnung aller andern Gase, und Gummiverbindungen sind durchwegs vermieden worden.

Die Resultate sind ebenso tabelliert worden, wie die für Stickstoff.

P cm Hg	T abs.	V reduz. Volumina	Nicht absorbiert	V absorbiert beob.	ber.
45·3	373	7·83	3·70	4·13	4·4
21·4	319·2	7·83	2·02	5·81	6·2
12·3	293	7·83	1·26	6·57	7·0
7·3	273	7·83	0·80	7·03	7·5
50·9	319·2	17·49	4·82	12·67	13·5
30·0	293	17·49	3·08	14·41	15·4
18·0	273	17·49	1·98	15·51	16·5
84·3	351	18·57	6·71	11·86	—
18·3	273	18·57	1·73	16·84	—
0·6	194·7	18·57	0·07	18·50	—
83·5	319·2	26·87	7·86	19·01	20·2
49·5	293	26·87	5·07	21·80	23·2
30·4	273	26·87	3·34	23·53	25·1
10·1	239·4	26·87	1·25	25·62	27·3
85·6	293	41·70	8·78	32·92	35·0
54·0	273	41·70	5·94	35·76	38·1
22·9	244·5	41·70	2·80	38·90	41·4
18·8	239·4	41·70	2·32	39·38	42·0
71·3	273	51·66	7·14	—	44·52
3·0	194·7	51·66	0·40	—	51·26
88·2	273	58·78	9·68	49·40	52·3
38·2	244·5	58·78	4·67	54·11	57·6
32·0	239·4	58·78	4·22	54·56	58·0
4·0	194·7	58·78	0·61	58·17	62·0
50·0	244·5	68·25	6·11	62·14	66·2
43·0	239·4	68·25	5·36	62·89	67·0
7·2	194·7	68·25	1·09	76·98	82·0
42·5	236·0	79·63	4·87	74·76	—
7·5	194·7	79·63	1·03	78·60	—
54	239·4	78·07	6·74	71·33	76·0
63·5	244·5	78·07	7·75	70·32	74·8
7·2	194·7	78·07	1·09	76·98	82·0
78·6	244·5	87·32	9·60	77·72	82·7
67·0	239·4	87·32	8·35	78·97	84·0
11·7	194·7	96·75	1·78	94·97	101·0
14·8	194·7	106·29	2·27	104·02	101·7
18·7	194·7	115·72	2·84	112·88	120·0
28·8	194·7	134·55	4·39	130·16	138·5
44·2	194·7	154·60	6·73	147·87	157·5

Erste Reihe.

P	T	V	Nicht absorbiert	V absorbiert
17·3	194·7	105·43	2·38	103·05
34·7	194·7	134·05	4·78	129·27
66·7	194·7	165·0	9·2	155·8

Die letzten drei angeführten Versuche waren diejenigen der ersten Reihe bei hohen Konzentrationen und zeigen die Abweichung der beiden Isothermen, die, wie man sieht, die Korrektion, welche an der zweiten Reihe angebracht worden ist, bei weitem übersteigt. Bei der Behandlung

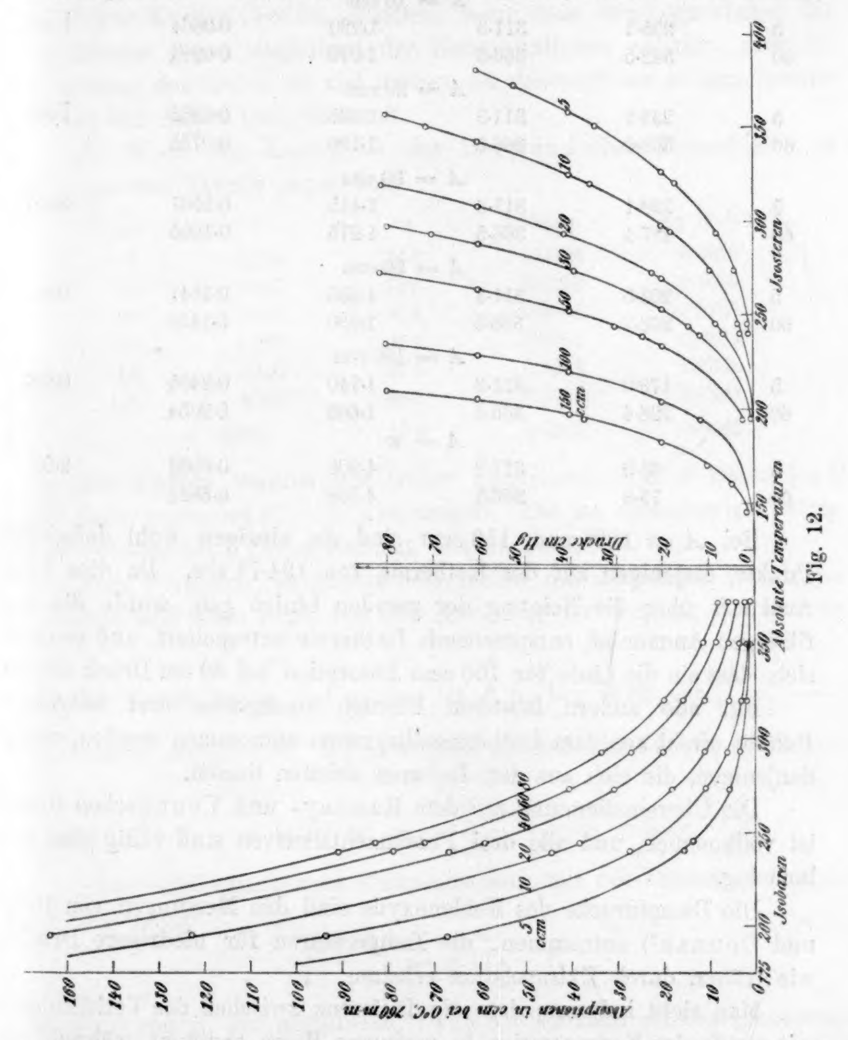


Fig. 12.

der Absorption von Gemischen wurde nur die erste Reihe benutzt, da diese Resultate mit denjenigen für Stickstoff und für das Gemisch vergleichbar waren.

Die folgende Tabelle gibt die Temperatur und die Verhältnisse für jede Isostere bei den Drucken 5, bzw. 60 cm.

P	T	T_0	R	$\log R$	$\log C$
		$A = 5$ ccm			
5	278·0	311·3	1·120	0·0492	$\bar{1}$·328
60	380·6	366·5	0·963	$\bar{1}$·9836	
		$A = 10$ ccm			
5	255·3	311·3	1·220	0·0864	$\bar{1}$·623
60	342·5	366·5	1·070	0·0294	
		$A = 20$ ccm			
5	233·2	311·3	1·335	0·1255	$\bar{1}$·922
60	308·0	366·5	1·190	0·0755	
		$A = 30$ ccm			
5	220·1	311·3	1·415	0·1507	0·097
60	287·4	366·5	1·275	0·1055	
		$A = 50$ ccm			
5	203·5	311·3	1·530	0·1847	0·314
60	263·7	366·5	1·390	0·1430	
		$A = 100$ ccm			
5	179·0	311·3	1·740	0·2405	0·607
60	228·4	366·5	1·605	0·2054	
		$A = \infty$			
5	63·5	311·3	4·900	0·6903	2·00
60	79·8	366·5	4·593	0·6621	

Bei $A = 100$ und 150 ccm sind die einzigen wohl definierten Punkte, diejenigen auf der Isotherme von 194·7° abs. Da dies keine Auskunft über die Neigung der geraden Linien gab, wurde die dem flüssigen Ammoniak entsprechende Isotherme extrapoliert, und es ergab sich, dass sie die Linie für 100 ccm Absorption bei 80 cm Druck schnitt.

Für alle andern Isosteren konnten wenigstens drei festgelegte Punkte direkt aus dem Isothermendiagramm entnommen werden, ausser denjenigen, die sich aus den Isobaren ableiten liessen.

Die Übereinstimmung mit dem Ramsay- und Youngschen Gesetz ist vollkommen, und alle drei Fundamentalkurven sind völlig glatt und homolog.

Die Dampfdrucke des Kohlenoxyds sind den Messungen von Baly und Donnan[1]) entnommen, die Temperaturen für niedrigere Drucke, wie früher, durch Extrapolation erhalten.

Man sieht indessen, dass die Differenz zwischen den Verhältnissen mit steigender Konzentration in geringem Masse abnimmt, während für das reine Gas diese Differenz grösser ist als für die niedrigste Konzentration. Die geraden Linien der Ramsay- und Youngschen Formel divergieren deshalb voneinander und auch von der das Kohlenoxyd

[1]) Journ. Chem. Soc. **81**, 2 (1902).

selbst darstellenden Geraden. Daher fallen die Verhältnisse, wenn sie gegeneinander aufgetragen werden, nicht auf eine gerade Linie, und es war nicht möglich, diese Methode, die früher bei den Berechnungen von grossem Nutzen gewesen war, zu verwenden.

Glatte Kurven werden erhalten, wenn man die Logarithmen der Verhältnisse gegen diejenigen der Konzentrationen aufträgt, aber die Krümmung der Linien ist viel grösser als diejenige der entsprechenden Kurven für Argon und Stickstoff.

Die Werte der Konstanten der Bertrandschen Formel sind in der folgenden Tabelle angegeben.

A	C	a	$\log g$	$\log(C+1)$
5	0·224	44·2	0·0893	0·0878
10	0·447	42·5	0·0932	0·1605
20	0·891	40·4	0·0967	0·2767
30	1·330	39·2	0·0994	0·3674
50	2·197	37·1	0·1014	0·5048
100	4·300	34·1	0·1057	0·7243
	100·0	12·6	0·1105	2·0043

Die Kurven wurden wie früher gezeichnet, d. h. a gegen $\log C$ und $\log g$ gegen $\log(C+1)$ aufgetragen. Die so entstehenden Linien sind indessen weit davon entfernt, Gerade zu sein.

Beim Vergleich des Isosterendiagramms mit denjenigen von Argon und Stickstoff sieht man, dass die Änderung der Neigung der Kurven mit der Konzentration viel grösser ist, d. h., der Wert von $\frac{d\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_C}{dC}$, der immer negativ ist, ist numerisch grösser für CO als für Argon oder Stickstoff, und daher ist $+\frac{d\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_C}{dC}$ auch grösser.

Dies steht offenbar in Zusammenhang mit der Tatsache, dass in der Gleichung:

$$\frac{T_0}{T_1} - \frac{T_0'}{T_1'} = K(T_0 - T_0')$$

der Wert von K, der negativ ist, wenn Wasserdampf als Bezugssubstanz genommen wird, für Kohlenoxyd mit zunehmender Konzentration numerisch abnimmt, wenigstens bei mässigen Konzentrationen.

Obgleich demnach bei niedrigen Temperaturen eine ziemlich hohe Konzentration mit sehr geringer Drucksteigerung erreicht werden kann, krümmen sich die Isothermen ziemlich scharf nach oben, und dann ist

eine sehr geringe Temperaturerhöhung ausreichend, um eine verhältnismässig grosse Druckzunahme zu verursachen.

Der tatsächliche Druck bei einer gegebenen Konzentration ist viel niedriger als beim Argon und Stickstoff, aber die Abweichung vom Henryschen Gesetz, besonders bei hohen Konzentrationen, ist viel grösser.

Benutzen wir in Bertrands Gleichung die früher angegebene Bezeichnungsweise:

$$p = P^{1/50}, \quad g = G^{1/50},$$

so ist:

$$p = g\left(\frac{T-a}{T}\right).$$

Um den Einfluss der Werte der Konstanten zu finden, erhalten wir durch Differentiation nach a:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial a}\right)_g = \frac{g}{T};$$

eine Zunahme von a, für irgend eine Isostere, erhöht den Druck bei niedrigen Temperaturen mehr als bei hohen.

Ähnlich ist:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial g}\right)_a = 1 - \frac{a}{T},$$

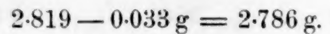
eine Zunahme von g erhöht den Druck mehr bei hoher Temperatur.

Die kleinere Abnahme von a und grössere Zunahme von g mit zunehmender Konzentration ergeben sich so, wie man sieht, direkt aus der Verschiedenheit der gegenseitigen Beziehung der Isosteren für Kohlenoxyd und die beiden andern Gase, Stickstoff und Argon.

Absorption von Methan.

Dieses Gas wurde durch Erhitzen eines Gemisches von einem Teil Natriumacetat und zwei Teilen Natronkalk hergestellt, nachdem der ganze Entwicklungs- und Reinigungsapparat zuvor evakuiert worden war. Es wurde durch eine mit Alkohol- und CO_2-Brei gekühlte Kugel geleitet und dann über P_2O_5 in ein kleines, in flüssige Luft tauchendes Gefäss. Das Gas gefriert zu einem weissen, festen Stoff, der indessen einen beträchtlichen Dampfdruck besitzt. Beim Evakuieren wurden daher fortwährend Blasen aus der Pumpe entwickelt, und diese wurden verbrannt. Wenn der Dampfdruck ganz konstant war, wurde der Hahn des Gasreservoirs geöffnet und das Bad von flüssiger Luft durch ein solches von gefrorenem Äther ersetzt. Das Methan wurde rasch entwickelt und bei Atmosphärendruck gesammelt. Indessen wurde ein beträchtlicher Bruchteil zurückgelassen, um die Zurückhaltung etwaiger Verunreinigungen von höherm Siedepunkt zu sichern.

Die Holzkohle war dieselbe, die zu den letzten Versuchen mit Stickstoff und CO gedient hatte, da der Apparat unberührt geblieben war. Die unten tabellierten Resultate sind nicht auf 3·0 g Holzkohle umgerechnet worden und sind daher nicht ohne weiteres mit denjenigen für Argon, Stickstoff und Kohlenoxyd numerisch vergleichbar. Das ist indessen unwesentlich, da alle folgenden Beziehungen in Ausdrücken der Konzentrationen dargestellt sind. Die Menge der verwendeten luftfreien Holzkohle betrug:



$$2{\cdot}819 - 0{\cdot}033\,\text{g} = 2{\cdot}786\,\text{g}.$$

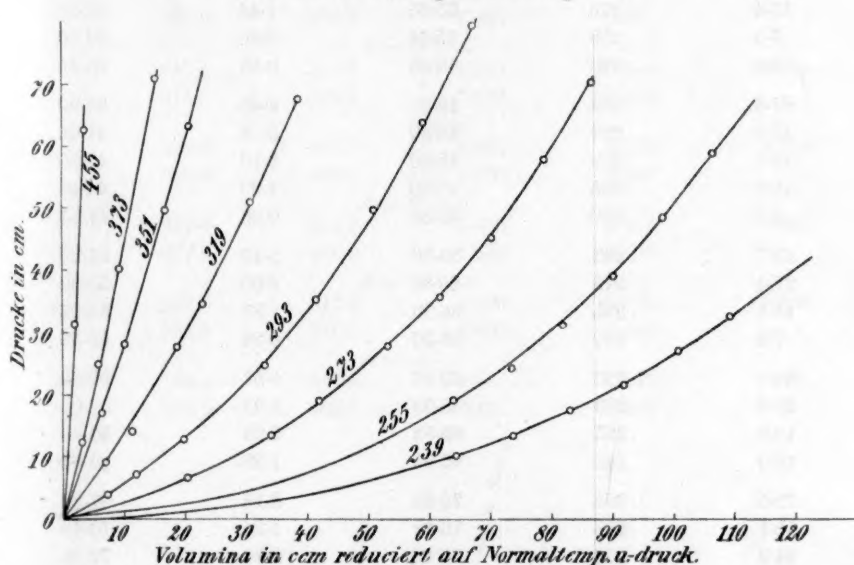


Fig. 13.

Die gleichen Bemerkungen gelten für die folgenden Messungen mit Äthylen.

P	T	V	Nicht absorbiert	Absorbiert
31·3	455	4·02	2·12	1·00
12·3	373	4·02	1·00	3·02
62·6	455	7·94	4·22	3·72
24·7	373	7·94	2·02	5·92
17·0	351	7·94	1·47	6·47
9·2	319	7·94	0·86	7·08
4·0	293	7·94	0·41	7·53
40·3	373	12·79	3·29	9·40
28·1	351	12·79	2·42	10·27
14·0	319	12·79	1·22	11·47
6·9	293	12·79	0·71	11·98

P	T	V	Nicht absorbiert	Absorbiert
70·8	373	21·30	5·77	15·53
49·7	351	21·30	4·49	16·80
27·8	319	21·30	2·63	18·67
12·7	293	21·30	1·31	20·00
6·7	273	21·30	0·74	20·56
63·3	351	26·40	5·40	21·00
34·7	319	26·40	3·20	23·20
51·1	319	35·66	4·83	30·83
24·8	293	35·66	2·56	33·10
13·4	273	35·66	1·46	34·20
7·0	255	35·66	0·86	34·80
3·6	240	35·66	0·45	35·21
67·6	319	45·30	6·40	38·90
35·5	293	45·30	3·65	41·65
19·1	273	45·30	3·10	42·20
10·3	255	45·30	1·20	44·10
5·3	240	45·30	0·66	44·64
49·7	293	56·30	5·10	51·20
27·4	273	56·30	3·00	53·30
15·1	255	56·30	1·77	54·53
7·6	240	56·30	0·94	55·36
64·0	293	65·93	6·57	59·36
35·8	273	65·93	3·93	62·00
19·0	255	65·93	2·23	63·70
10·2	240	65·93	1·28	64·65
79·5	293	75·42	8·16	67·26
45·1	273	75·42	4·96	70·46
24·2	255	75·42	2·84	72·58
13·2	240	75·42	1·65	73·77
57·8	273	85·45	6·35	79·10
31·1	255	85·45	3·55	81·90
17·1	240	85·45	2·13	83·22
70·2	273	94·80	7·70	87·10
39·3	255	94·80	4·64	90·16
21·5	240	94·80	2·68	92·12
48·4	255	104·27	5·67	98·60
27·0	240	104·27	3·37	100·90
59·0	255	113·60	6·92	106·68
33·0	240	113·60	4·10	109·50

Die Temperaturen 255° abs. und 239° abs. wurden wie beim Stickstoff durch ein Eis- und Chlorcalciumbad hergestellt.

Die folgende Tabelle gibt die isosterischen Beziehungen so wie früher.

P	T	T_0	R	$\log R$	$\log C$
		$A = 5$ ccm			
5	314·5	311·3	0·990	$\bar{1}$·996	$\bar{1}$·107
60	433·2	366·5	0·846	$\bar{1}$·927	
		$A = 10$ ccm			
5	290·4	311·3	1·072	0·030	$\bar{1}$·408
60	390·3	366·5	0·939	$\bar{1}$·928	
		$A = 15$ ccm			
5	276·7	311·3	1·125	0·051	$\bar{1}$·583
60	366·2	366·5	1·002	0·001	
		$A = 25$ ccm			
5	260·2	311·3	1·196	0·078	$\bar{1}$·804
60	337·6	366·5	1·085	0·036	
		$A = 40$ ccm			
5	242·7	311·3	1·283	0·1082	0·006
60	311·9	366·5	1·178	0·0701	
		$A = 60$ ccm			
5	228·3	311·3	1·364	0·135	0·183
60	280·0	366·5	1·268	0·103	
		$A = 80$ ccm			
5	217·0	311·3	1·435	0·157	0·303
60	272·9	366·5	1·343	0·128	
		$A = 100$ ccm			
5	208·0	311·3	1·496	0·175	0·398
60	261·8	366·5	1·400	0·146	
		$A = \infty$			
5	85·4	311·3	3·66	0·563	2·00
60	106·0	366·5	3·46	0·539	

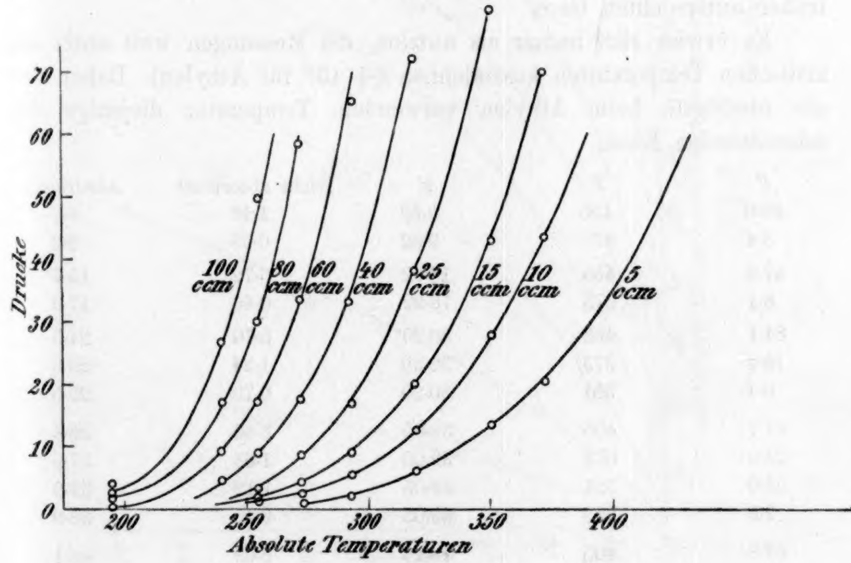


Fig. 14.

Auch hier ist offenbar eine Divergenz der Verhältnisse von demjenigen des reinen CH_4 vorhanden, und in ähnlicher Weise folgen die Werte von a und $\log G$, obgleich sie in bezug auf die Konzentration auf glatten Kurven liegen, nicht der dem Argon und Stickstoff eigentümlichen Regel der geraden Linie. Sie sind daher nicht tabelliert.

Absorption von Äthylen.

Die zur Darstellung dieses Gases benutzte Methode bestand im Auftropfen von absolutem Alkohol aus einem Tropftrichter auf erwärmte, reine sirupartige Phosphorsäure. Da der ganze Apparat zuvor evakuiert worden war, ist das so entstandene Gas praktisch rein. Es wurde durch eine mit fester CO_2 und Alkohol umgebene Kugel geleitet, um Alkohol- und Wasserdämpfe zu entfernen, dann über P_2O_5, und darauf wurde es bei der Temperatur der flüssigen Luft kondensiert. Nach vollkommenem Evakuieren mit der Quecksilberpumpe wurde die flüssige Luft entfernt und das Gas gesammelt.

Die Bedingungen waren dieselben wie bei den Methanversuchen.

Die Ergebnisse sind unten vollständig tabelliert.

Die Temperatur 405° abs. (132°) ist diejenige des siedenden Chlorbenzols und 333° abs. (60°) diejenige des siedenden Chloroforms. Es erschien wünschenswert, diese beiden Isothermen zu bestimmen, da die ganze hier erforderliche Temperaturskala viel höher war, als für die früher untersuchten Gase.

Es erwies sich immer als nutzlos, die Messungen weit unter die kritischen Temperaturen auszudehnen (+ 10° für Äthylen). Daher war die niedrigste beim Äthylen verwendete Temperatur diejenige des schmelzenden Eises.

P	T	V	Nicht absorbiert	Absorbiert
22·0	455	9·52	1·49	8·0
3·4	373	9·52	0·29	9·2
47·5	455	18·92	3·72	15·7
8·1	373	18·92	0·66	17·3
84·1	455	30·20	5·70	24·5
15·2	373	30·20	1·24	29·0
8·1	351	30·20	0·70	29·5
47·7	405	39·05	3·60	35·4
23·0	373	39·05	1·88	37·2
13·0	351	39·05	1·12	37·9
1·5	293	39·05	0·15	38·9
67·8	405	48·24	5·09	43·1
32·4	373	48·24	2·64	45·6

P	*T*	*V*	Nicht absorbiert	Absorbiert
88·7	405	58·34	6·60	51·7
44·8	373	58·34	3·34	55·0
25·0	351	58·34	2·16	56·2
8·8	319	58·34	0·80	57·5
3·2	293	58·34	0·36	58·0
66·8	373	71·90	5·45	66·5
38·1	351	71·90	3·30	68·6

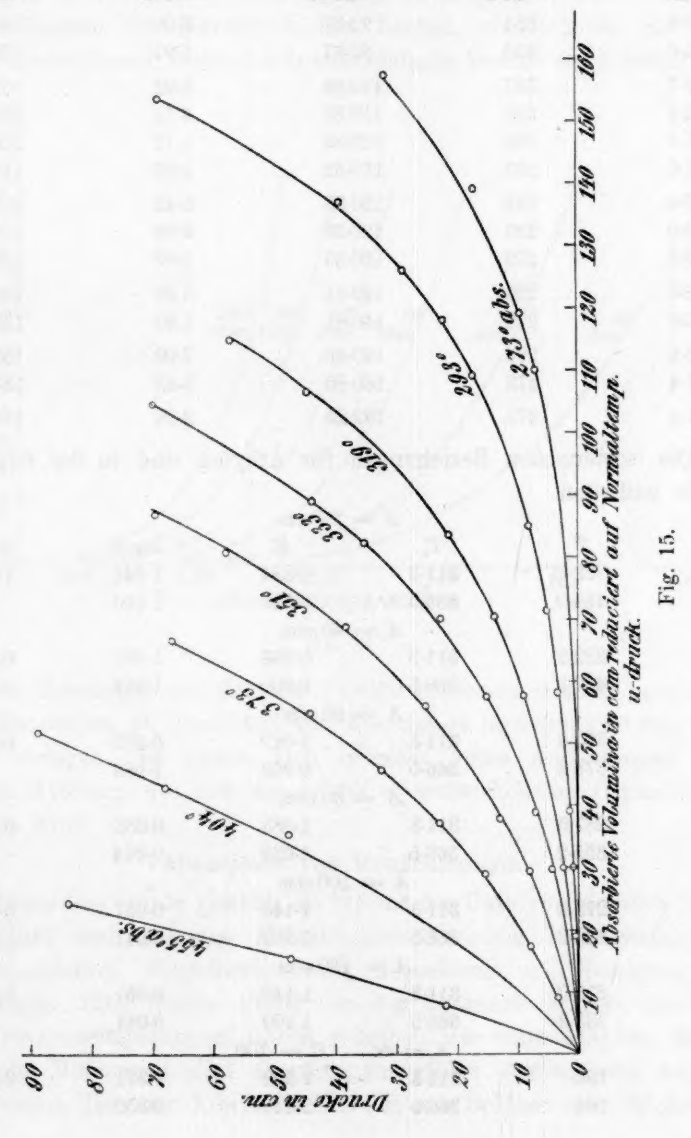


Fig. 15.

P	T	V	Nicht absorbiert	Absorbiert
20·7	333	71·90	1·90	70·0
13·7	319	71·90	1·33	70·6
5·2	293	71·90	0·54	71·4
57·8	351	85·80	5·00	80·8
34·8	333	85·80	3·14	82·6
20·9	319	85·80	2·00	83·8
7·9	293	85·80	0·87	84·9
69·6	351	92·87	6·00	86·9
43·6	333	92·87	3·97	88·9
69·7	333	110·82	6·33	104·5
44·4	319	110·82	4·32	106·5
17·1	293	110·82	1·77	109·1
7·0	273	110·82	0·83	110·0
57·0	319	120·33	5·43	114·9
22·0	293	120·33	2·28	118·1
9·3	273	120·33	1·07	119·3
38·8	293	140·81	3·98	136·8
16·8	273	140·81	1·80	139·0
68·5	293	160·80	7·00	153·8
31·4	273	160·80	3·45	157·3
61·6	273	182·25	2·76	179·5

Die isosterischen Beziehungen für Äthylen sind in der folgenden Tabelle enthalten.

P	T	T_0	R	log R	log C
		$A = 20$ ccm			
5	352·2	311·3	0·884	$\bar{1}$·946	$\bar{1}$·950
60	454·0	366·5	0·812	$\bar{1}$·910	
		$A = 40$ ccm			
5	322·2	311·3	0·966	$\bar{1}$·985	0·247
60	407·3	366·5	0·900	$\bar{1}$·954	
		$A = 60$ ccm			
5	302·6	311·3	1·029	0·012	0·419
60	378·3	366·5	0·969	$\bar{1}$·986	
		$A = 80$ ccm			
5	287·5	311·3	1·083	0·035	0·540
60	355·2	366·5	1·032	0·014	
		$A = 100$ ccm			
5	273·0	311·3	1·140	0·057	0·633
60	333·2	366·5	1·100	0·041	
		$A = 120$ ccm			
5	273·0	311·3	1·140	0·057	0·708
60	333·2	366·5	1·100	0·041	
		$A = \infty$	$C = 100$		
5	135	311·3	2·350	0·371	2·00
60	164	366·5	2·240	0·350	

Hier finden wir wieder eine regelmässige Abnahme der Differenz zwischen den Verhältnissen mit zunehmender Konzentration, während dasjenige für $C = 100$ grösser ist als alle andern. Die graphische Darstellung der Beziehung der Logarithmen von R zu denjenigen von C bei konstantem Druck ergibt eine glatte Kurve, wie in allen andern Fällen, aber die bei Argon und Stickstoff auftretenden einfachen Beziehungen sind nicht zu erwarten, und es zeigt sich, dass die Werte der Konstanten der Bertrandschen Formel, obgleich sie auf einer glatten Kurve liegen, nicht durch eine einfache Formel ausdrückbar sind.

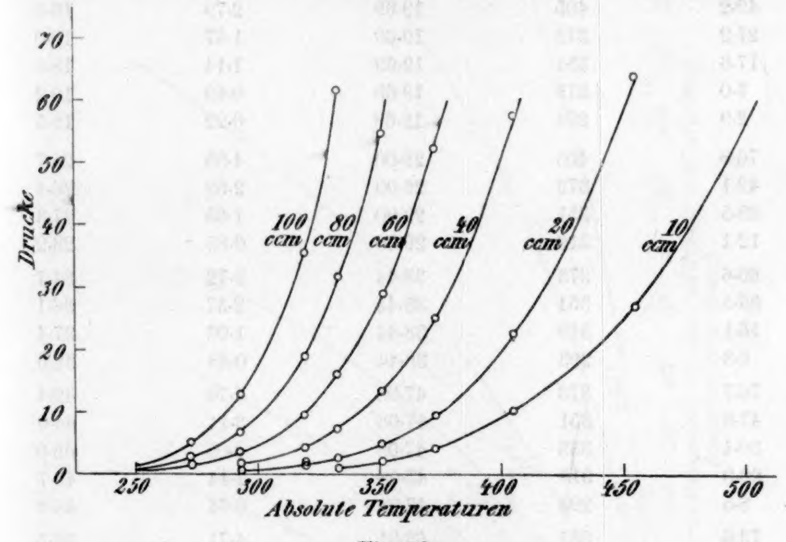


Fig. 16.

Die Messungen mit Äthylen wurden besonders deshalb ausgeführt, um festzustellen, ob Anzeichen von Association in Gegenwart von Holzkohle vorlagen. Es zeigen sich indessen keine Andeutungen einer solchen Wirkung, wie sich aus später zu entwickelnden Betrachtungen ergeben wird.

Absorption von Kohlendioxyd.

Dieses Gas wurde gewählt als typisch für Gase von ziemlich hohem Siedepunkt und einfacher Molekularstruktur ohne Wahrscheinlichkeit von Association. Einzelheiten über Herstellung und Reinigung sind überflüssig. Eine frische Probe von 3 g Holzkohle wurde verwendet. Die Versuchstemperaturen waren dieselben wie beim Äthylen. Kalorimetrische Messungen sind ebenfalls ausgeführt worden, und Angaben über diesen Teil der Arbeit finden sich am Schluss der Abhandlung.

P	*T*	*V*	Nicht absorbiert	Absorbiert
25·1	455	5·20	1·28	3·9
6·1	373	5·20	0·37	4·8
48·8	455	9·84	2·49	7·4
12·1	373	9·84	0·74	9·1
7·2	351	9·84	0·46	9·4
73·6	455	14·53	3·77	10·8
18·8	373	14·53	1·15	13·4
11·7	351	14·53	0·76	13·8
2·0	293	14·53	0·15	14·4
49·2	405	19·69	2·79	16·9
27·2	373	19·69	1·67	18·0
17·6	351	19·69	1·14	18·6
7·0	319	19·69	0·49	19·2
2·9	293	19·69	0·22	19·5
76·8	405	29·00	4·35	24·7
42·1	373	29·00	2·59	26·4
25·5	351	29·00	1·65	27·3
12·1	319	29·00	0·85	28·2
60·6	373	38·44	3·72	34·7
36·5	351	38·44	2·37	36·1
15·1	319	38·44	1·06	37·4
6·3	293	38·44	0·48	38·0
76·7	373	47·08	4·70	42·4
47·9	351	47·08	3·11	44·0
30·4	333	47·08	2·08	45·0
20·0	319	47·08	1·44	45·7
8·5	293	47·08	0·64	46·4
72·6	351	63·31	4·71	58·5
47·5	333	63·31	3·26	60·1
30·5	319	63·31	2·14	61·2
12·8	293	63·31	0·98	62·3
6·0	273	63·31	0·49	62·8
72·6	333	78·88	4·96	73·9
43·6	319	78·88	3·06	75·8
18·6	293	78·88	1·42	77·5
8·7	273	78·88	0·71	78·2
59·7	319	96·50	4·3	92·2
25·8	293	96·50	1·97	94·5
12·3	273	96·50	1·01	95·5
84·2	319	116·0	5·97	110·0
37·4	293	116·0	2·85	113·2
17·9	273	116·0	1·47	114·5
50·0	293	135·0	3·8	131·2
24·2	273	135·0	2·0	133·0

Die isosterischen Beziehungen sind in der folgenden Tabelle angegeben. Da es aber nicht möglich ist, die Siedepunkte von CO_2 selbst, bei gewöhnlichen Drucken zu bestimmen, so können die Werte $C = 100$ nicht einbezogen werden.

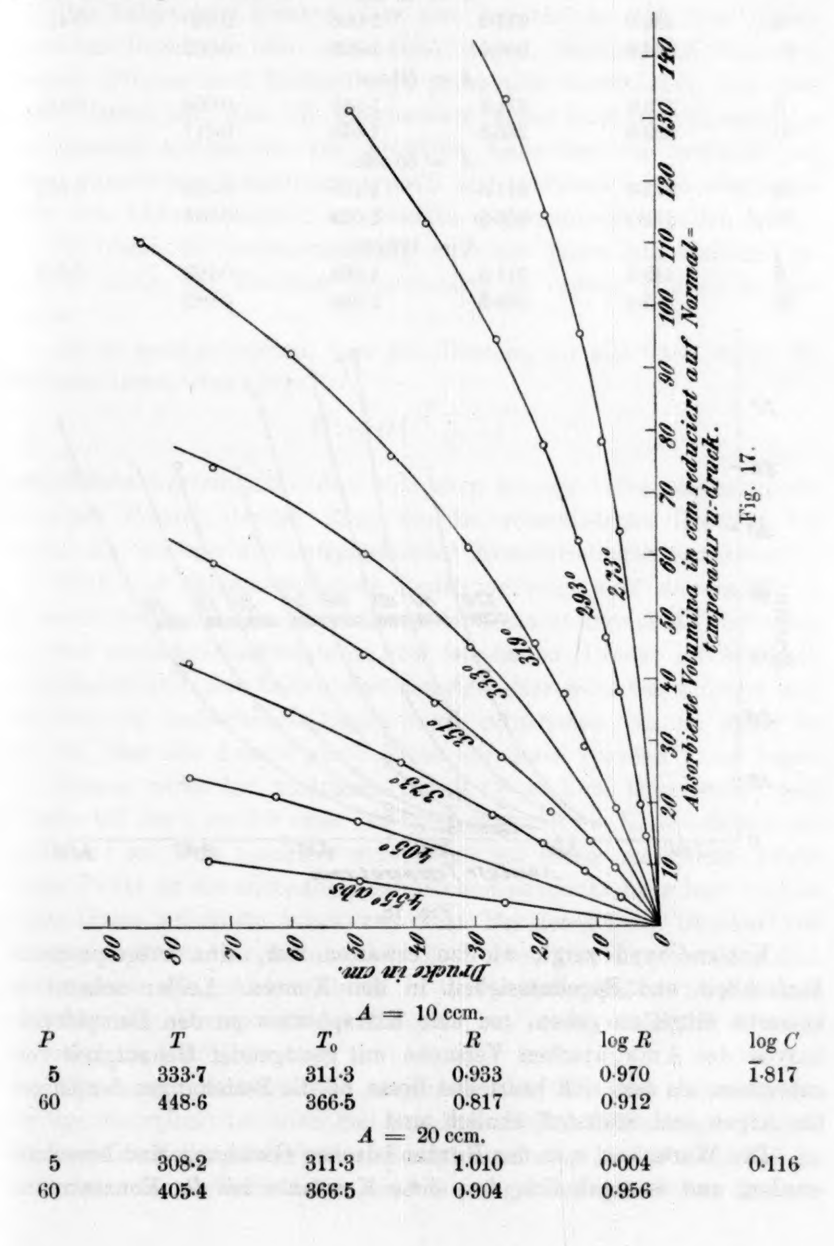


Fig. 17.

$A = 10$ ccm.

P	T	T_0	R	$\log R$	$\log C$
5	333·7	311·3	0·933	0·970	$\bar{1}$·817
60	448·6	366·5	0·817	0·912	

$A = 20$ ccm.

P	T	T_0	R	$\log R$	$\log C$
5	308·2	311·3	1·010	0·004	0·116
60	405·4	366·5	0·904	0·956	

P	T	T_0	R	$\log R$	$\log C$
		$A = 30$ ccm.			
5	294·3	311·3	1·058	0·029	0·289
60	381·8	366·5	0·960	0·982	
		$A = 40$ ccm.			
5	284·0	311·3	1·096	0·040	0·411
60	364·8	366·5	1·005	0·002	
		$A = 50$ ccm.			
5	275·0	311·3	1·132	0·054	0·415
60	353·0	366·5	1·040	0·017	
		$A = 60$ ccm.			
5	271·0	311·3	1·150	0·061	0·582
60	341·0	366·5	1·075	0·031	
		$A = 120$ ccm.			
5	245·5	311·3	1·268	0·103	0·866
60	303·3	366·5	1·209	0·082	

Fig. 18.

Kohlendioxyd zeigt, wie zu erwarten war, eine ausgesprochene Einfachheit und Regelmässigkeit in den Kurven. Leider scheint es keinerlei Mittel zu geben, um eine Extrapolation an den Dampfdruckkurven der Amagatschen Versuche mit genügender Genauigkeit vorzunehmen, als dass sich beurteilen liesse, ob die Beziehungen denjenigen für Argon und Stickstoff ähnlich sind.

Die Werte von a in der Bertrandschen Gleichung sind berechnet worden, und es ergab sich, dass diese Konstante mit der Konzentration

sehr wenig veränderlich ist, denn bei $A = 5$ beträgt sie 55·35, und bei $A = 120$ ist sie 53·0.

Verbindung der Daten.

Wir haben jetzt gesehen, dass eine beträchtliche Zahl von experimentellen Daten für die sechs Gase Argon, Stickstoff, Kohlenoxyd, Methan, Äthylen und Kohlendioxyd gesammelt worden sind, und alles deutet darauf hin, dass ein gleichmässig hoher Grad von Zuverlässigkeit erreicht worden ist. Die gewählten Gase sind für praktisch alle Arten chemischer Konstitution typisch und umfassen ein so weites Bereich von Absorbierbarkeit, als dasselbe experimentell handlich ist.

Es bleibt, in Übereinstimmung mit dem zuerst aufgestellten Programm, übrig, die Resultate systematisch zu ordnen und sie zu verbinden.

Es ist gezeigt worden, dass jede Isostere, für alle Gase, durch die Bertrandsche Gleichung:

$$P = G\left(\frac{T-a}{T}\right)^{50}$$

ausgedrückt werden kann, dass sich aber hieraus keine allgemein anwendbare Formel ableiten lässt, die die verschiedenen Isosteren für irgend ein Gas mit den entsprechenden Konzentrationen verbindet.

Eine viel bemerkenswertere Beziehung zeigt sich aber in Fig. 4, in der für jedes Gas die Logarithmen der Konzentrationen als Ordinaten, und die absoluten Temperaturen, bei konstantem Druck, als Abszissen aufgetragen sind. Die Zahlen sind den schon für jedes Gas angegebenen Tabellen der isosterischen Beziehungen entnommen. Es ist sofort zu ersehen, dass alle Punkte einer Reihe auf einer geraden Linie liegen.

Ferner endet bei niedrigem Druck ($P = 5$ cm Quecksilber) jede Gerade bei $\log C = 2·0$ oder 100 % (d. h. wenn die Konzentration der Holzkohle auf Null reduziert worden ist) bei einem markierten Punkt. Dieser Punkt ist der unabhängig gefundene Siedepunkt des reinen verflüssigten Gases bei einem Druck von 5 cm. Bei den höhern Drucken von 30 cm und 60 cm, für die ebenfalls die Kurven gezeichnet worden sind, konvergieren die geraden Linien in den meisten Fällen rascher und erreichen den Siedepunkt des Dampfes bei etwas niedrigern Konzentrationen als 100 %.

Für Argon, Stickstoff und möglicherweise CO_2 wird anderseits der richtige Siedepunkt bei allen drei Drucken erreicht. Die einzigen Punkte, die, in allen Fällen, innerhalb der experimentellen Fehler nicht auf die entsprechenden Geraden fallen, sind diejenigen bei sehr hohen Konzen-

trationen, wo mehr als 100 ccm Gas absorbiert sind. In solchen Fällen, stellt sich, wie wir gesehen haben, das Gleichgewicht sehr langsam ein, und es mag deshalb nicht vollständig erreicht gewesen sein. Die Abweichung von der geraden Linie liegt ausnahmslos im Sinne einer zu niedrigen Konzentration.

Kohlendioxyd zeigt in dieser Hinsicht eine bemerkenswerte Regelmässigkeit, indem jeder Punkt bei jedem Druck, bis zu 120 ccm Absorption, genau auf der entsprechenden geraden Linie liegt.

Hier haben wir demnach eine völlig neue Methode zur Auffindung des Siedepunktes von flüssiger CO_2 bei niedrigen Drucken, d. h. bei einem Grad der Überkaltung, welcher praktisch nicht realisierbar ist, wegen der Tatsache, dass der Dampfdruck der festen Phase viel grösser ist als derjenige der Flüssigkeit.

Die Gerade $P = 5$ cm schneidet die Linie für die Konzentration von 100 %, wie sich in der Figur zeigt, bei einer Temperatur von 148° abs., welche demnach der Siedepunkt bei jenem Druck sein sollte.

Nun ist gefunden worden, dass die Siedepunkte der andern Gase, wenn sie durch ihre kritischen Temperaturen dividiert werden, sehr angenähert konstante Zahlen geben. Aus dem Mittelwert derselben und der bekannten kritischen Temperatur von CO_2 erhalten wir die Temperatur 146° abs. Da indessen der kritische Druck von CO_2 höher ist als derjenige der andern Gase, so kommt 148° abs. dem wahren Wert wahrscheinlich sehr nahe. Die auf die Holzkohlenabsorptionsresultate gegründete Voraussage findet so ihre schlagende Bestätigung.

Kohlenoxyd bildet die einzige Ausnahme dieser Regel. Die Siedepunkte, nach den Baly und Donnanschen Messungen, und der kritische Punkt liegen zwischen denjenigen von Stickstoff und Argon, während die auf die Absorptionsresultate basierte Figur einen Siedepunkt andeutet, der höher liegt als diejenigen beider Gase. Der Unterschied ist nicht gross, da die Temperatur 68° abs. anstatt 64° abs. beträgt, aber er übersteigt bei weitem denjenigen, der bei irgend einem der andern Gase gefunden worden ist. Es wurden alle Vorsichtsmassregeln getroffen, um die Reinheit des Gases mit Sicherheit zu erzielen, und es sind zwei getrennte Versuchsreihen, wie bereits erwähnt, mit übereinstimmenden Resultaten angestellt worden. Es ist natürlich möglich, dass die Dampfdruckkurve für die beträchtliche Extrapolation hinab bis zu einem Druck von 5 cm nicht vollkommen genug ist, und dass die Bestimmung des kritischen Punktes nicht ganz genau ist. Kohlenoxyd ist indessen in vielen Beziehungen eine anomale Substanz, da sie wahrscheinlich ein vierwertiges Sauerstoffatom enthält, und von

der man berechtigterweise annehmen könnte, dass sie Andeutungen von Association aufweist.

Diese offenbart sich jedoch nicht bei der Betrachtung der Beziehungen sowohl im Falle des Kohlendioxyds, wie in demjenigen des Äthylens, denn die Konzentrationszunahme mit steigendem Druck ist nicht grösser als beim Stickstoff, der dasselbe Molekulargewicht besitzt, oder beim Argon, bei dem keine Association angenommen werden kann. Auch ist die Zunahme der Konzentration mit fallender Temperatur immer geringer bei hohen als bei niedrigen Drucken, und zwar ist dieser Unterschied beim Kohlenoxyd und Äthylen grösser als bei den meisten andern Gasen. Die Association muss offenbar durch Zunahme des Druckes und Abnahme der Temperatur begünstigt werden.

Diese eine Ausnahme gegenüber der Genauigkeit der Regel ist indessen von keiner grossen Bedeutung.

Es ergibt sich demnach, dass, wenn die Dampfdruckkurve eines Gases und überdies drei Werte von Temperatur, Druck und Konzentration in Gegenwart von Holzkohle (nämlich einer bei ungefähr 3 cm Druck und zwei bei einem einzigen, bestimmten höhern Druck) bekannt sind das gesamte Absorptionsdiagramm mit Hilfe der obigen Formel und der Ramsay- und Youngschen Regel entworfen werden kann.

Um dies zu prüfen, sind die Messungen mit Sauerstoff benutzt worden. Die vollständige Isotherme bei 195° abs. ist schon im Zusammenhang mit den Gemischen mit Wasserstoff gegeben worden; aber es sind nur zwei weitere Ablesungen, die eine bei 0° und 30 cm Druck, und die andere bei 25° und 50 cm Druck, gemacht worden. Die Temperaturen und Konzentrationen bei $P = 5$, $P = 30$ und $P = 50$ wurden aus der Kurve bei 195° abs. abgelesen. Die Gerade $P = 5$ wurde so gezogen, dass sie $\log C = 2{\cdot}0$ bei 70·5° abs. (der Dampfdruckkurve entnommen) traf, während die andern vier Punkte die Geraden $P = 30$, resp. $P = 50$ geben. Es fand sich, dass erstere bei 77·5° abs. dem Siedepunkt von Sauerstoff bei 30 cm endete, während diejenige für $P = 50$ sich demselben Punkte näherte. Dann wurde die Ramsay- und Youngsche Regel bei einer Anzahl verschiedener Konzentrationen geprüft, und sie erwies sich als vollkommen gültig. Die für 195° bei andern Drucken und Konzentrationen berechneten Werte stimmten ebenfalls mit den beobachteten überein. Auf diese Weise kann das ganze Bereich von Daten erhalten werden, und die sonst nutzlosen Beobachtungen wurden ausreichend, um wenigstens eine sehr enge Annäherung an die Ergebnisse einer ausgedehnten Reihe von Messungen und Berechnungen zu liefern.

Die geraden Linien, die die so für Sauerstoff erhaltenen Werte darstellen, sind in der Figur wiedergegeben. Dabei bewegen sich die festgelegten Punkte, aus denen sie gewonnen sind, zwischen Absorptionen von 4·5 ccm und 142 ccm. Die Gesetzmässigkeit wird so besser dargestellt, als durch das Isosterendiagramm.

Wenn nun an Stelle der Menge der Holzkohle irgend eine andere Eigenschaft wie etwa die Grösse der Oberfläche eingeführt würde, so würden, obgleich die relativen Konzentrationen keine erhebliche Änderung erführen, die geraden Linien in ihrer Lage verschoben werden, und jeder Zusammenhang mit den festgelegten Siedepunkten der verflüssigten Gase würde verloren gehen. Es zeigt sich daher, dass alle Beziehungen der Absorptionserscheinungen am besten zu verbinden sind unter der Voraussetzung, dass eine homogene Lösungsphase vorhanden ist, die mit der Gasphase im Gleichgewicht steht. Die geringere Zunahme der Konzentration mit fallender Temperatur bei höherm Druck mag sehr wahrscheinlich auf der Abnahme der freien Weglänge der Moleküle und der daraus folgenden Verzögerung der Diffusion bei hohen Konzentrationen und äusserst langsamen Einstellung des Gleichgewichtes beruhen. Oberflächenverdichtungserscheinungen mögen hier ebenfalls die Ergebnisse komplizieren.

Vom praktischen Gesichtspunkt aus ist das Diagramm, das diese einfachen isobarischen Beziehungen für sieben Gase zeigt, von grossem Wert, wenn es sich um die Trennung von Gemischen zweier Gase mittels Holzkohle handelt. Denn es ist im Falle von Gemischen von CO und N_2 gezeigt worden, dass bei jedem gegebenen Druck und jeder gegebenen Temperatur die Konzentration jedes Gases in der Holzkohle gleichzeitig proportional seinem Verhältnis im eingeführten Gemisch und seiner Konzentration im unvermischten Zustande ist. Letztere wird sofort aus dem Diagramm erhalten, indem die Differenz der Logarithmen der Konzentrationen zweier Gase das Verhältnis geben. Das erstere Verhältnis ist gewöhnlich annähernd bekannt.

Wir haben allen Grund, zu glauben, dass diese Regel, die für CO und N_2 gilt, allgemein anwendbar ist auf die Absorption von Gasgemischen, wenn Konzentrationen nach Gewicht anstatt nach den absorbierten Volumina benutzt werden, wo die Dichten der beiden Gase nicht gleich sind.

Die vorteilhafteste Temperatur und der günstigste Druck zur Trennung der Gase in einem beliebigen gegebenen Gemisch können so durch blossen Anblick der Zeichnung bestimmt werden. Das Diagramm kann natürlich mittels der Ramsay- und Youngschen Regel ebenso leicht

auf niedrigere Drucke ausgedehnt werden. Wahrscheinlich sind die einzigen Fälle, in denen eine vollkommene Trennung möglich ist, diejenigen, in denen bei einer Temperatur etwas unterhalb des Siedepunktes einen Gases, das andere noch einen beträchtlichen Druck besitzt. So könnte bei der Temperatur des gefrorenen Äthers, 121° abs., entweder C_2H_4 oder CO_2 sehr vorteilhaft von jedem der andern Gase durch Evakuieren getrennt werden. Die Beziehungen für CO_2 und C_2H_4 sind interessant, da sie zeigen, dass, während bei hohen Temperaturen (z. B. siedendem Alkohol) eine ziemlich gute Trennung in kleinem Massstabe ausführbar wäre, da das Verhältnis der Absorbierbarkeit höher als 2 : 1 ist, dieses Verhältnis mit fallender Temperatur rasch abnimmt.

Natürlich muss, damit man die tatsächlichen Verhältnisse dem Volumen nach erhält, die Zahl, die der Differenz der Logarithmen von C entspricht, durch das Verhältnis der Dichten der Gase dividiert werden, aber die Änderung dieses Verhältnisses mit Temperatur und Druck wird dadurch nicht beeinflusst.

Die folgende Tabelle bietet die Möglichkeit, die Beziehungen der verschiedenen Gase miteinander zu vergleichen. Der Einfachheit halber sind nur die Zahlen bei $P = 5$ angegeben.

Unter T_1, T_{10} sind die Temperaturen angegeben, die $\log C = 0$ und $\log C = 1$ entsprechen. Ihre Differenzen, K, stellen die Neigung der geraden Linien dar. $T_{10} - K$ ist daher die Temperatur bei $C = 100$. Unter $K. P.$ befinden sich die Siedepunkte der verflüssigten Gase bei $P = 5$.

F	$M. G.$	T_1	T_{10}	$K (T_1 - T_{10})$	$T_{10} - K$	$K. P.$
N_2	28	211	136	75	61	60
A	40	213·5	140	73·5	66·5	67
O_2	32	221	145	76	69	70
CO	28	227	147·5	79·5	68	64
CH_4	16	242·5	161	81·5	79·5	80
CO_2	44	318	233	85	148	146
C_2H_4	28	345	240	105	135	135

Die Werte von K sind insofern von Interesse, als sie eine bis zu einem gewissen Grade von den Siedepunkten der verflüssigten Gase unabhängige konstitutionelle Beziehung andeuten.

Diese Zahlen nehmen in der Tat gleichmässig zu, wenn der molekulare Bau komplexer wird. So hat Argon bei weitem den niedrigsten Wert; Stickstoff und Sauerstoff fast den gleichen; dann kommt CO mit seinem wahrscheinlich vierwertigen Sauerstoff, obgleich sein Siedepunkt wesentlich niedriger liegt, als derjenige des Argons. Schliesslich ist der Wert für C_2H_4 viel höher als derjenige für CO_2, trotz der Tatsache, dass sein Siedepunkt 11° niedriger liegt, denn seine Struktur mit sechs

Atomen und einer Doppelbindung ist weitaus komplizierter als diejenige all der andern Gase.

Eine auffallende Parallele kann aus dem Vergleich dieser K-Werte mit der Molekularrefraktion der gleichen Gase gezogen werden.

	K	$M.R.$
A	73·5	
N_2	75	4·40
O_2	76	4·10
CO	79·5	5·03
CH_4	81·5	6·70
CO_2	85	6·71
C_2H_4	105	10·66

Die Werte der M. R. rühren von direkten Messungen an den freien Gasen her und sind nach der Lorenzschen Formel berechnet. Es besteht natürlich keine quantitative Beziehung zwischen den beiden Reihen von Werten, aber es ist sehr wahrscheinlich, dass dieselben strukturellen Charakteristika, welche die Molekularrefraktion und das Molekularvolumen erhöhen, auch die Änderung der Konzentration mit der Temperatur in der Holzkohle vermindern.

Nehmen wir nun unsere Grundbeziehung:

$$-\frac{dT}{d\log C} = K,$$

und führen wir den natürlichen Logarithmus ein:

$$-\frac{d\log_e C}{dT} = \frac{2·303}{K},$$

woraus:

$$-\frac{dC}{dT} = 2·303\frac{C}{K}$$

und wenn $C = 1$, d. h. $\log C = 0$, ist $-\frac{dT}{dC}$ proportional K.

Nach der Definition ist:

$$C = \frac{w.100}{w + W}.$$

Aber bei mässiger Konzentration ist w sehr klein im Vergleich zu W, und es ist sehr angenähert $\frac{C}{100} = \frac{w}{W}$.

Nun sei $C' = \frac{W}{w}$ (d. h. Gewicht Holzkohle auf 1 g Gas). Dann ist:

$$C' = \frac{100}{C},$$

und wenn $C = 1$, so ist:

$$\frac{dT}{dC'} \text{ proportional } -\frac{dT}{dC}$$

und daher auch proportional K.

Das bedeutet, dass bei der besondern Konzentration $C = 1$ für alle Gase die Zunahme der Temperatur, die von der Zugabe einer sehr kleinen Menge Holzkohle oder von der Entfernung eines kleinen Volumens Gas herrührt, dem Wert von K proportional ist.

Für andere Konzentrationen ist die Temperaturänderung nicht konstant, wie bei verdünnten Lösungen, sondern selbst der Konzentration proportional.

Nun findet sich bei der Behandlung konzentrierter Lösungen, und es lässt sich auch thermodynamisch dartun, dass der Wert von $\frac{dT}{dC}$ der bei der Verdampfung geleisten osmotischen Arbeit, d. h. der Grösse:

$$\frac{d \log_e P}{dT} \cdot RT^2$$

ziemlich proportional ist.

Das ist die „endliche Lösungswärme“, und die Proportionalität ist nur im Zustand der idealen konzentrierten Lösung vollkommen. Da die erforderlich Daten bequem zur Verfügung standen, so schien es von Interesse, diese Werte bei $C = 1$ für jedes Gas zu berechnen und die Ergebnisse mit denjenigen von K zu vergleichen.

Nun ist die Grösse $\frac{d \log_e P}{dT} \cdot RT^2$ eine solche, die sehr häufig aus Dampfdruckkurven berechnet werden muss, da dies eine genauere Methode zur Bestimmung der latenten Wärme ist, als die direkte Kaloriemetrie.

Man findet sie gewöhnlich entweder nach ziemlich unbefriedigenden graphischen Methoden oder mittels irgend einer empirischen Formel, welche die mühsame Bestimmung von wenigstens drei Konstanten nach der Methode der kleinsten Quadrate involviert.

Es erscheint daher angebracht, eine allem Anschein nach bisher noch nicht vorgeschlagene, auf Bertrands Dampfdruckformel gegründete Methode anzugeben. Wir haben bereits gesehen, dass letztere von sehr weiter Anwendbarkeit ist, und in der Tat, die meisten Kurven, die der Ramsay- und Youngschen Regel folgen, zum Ausdruck bringt:

$$P = G\left(\frac{T-a}{T}\right)^{50},$$

daher ist: $\log_e P = \log_e G + 50\,[\log_e (T-a) - \log_e T]$,

woraus wir durch Differentiation erhalten:

$$\frac{d \log_e P}{dT} = \frac{50a}{T(T-a)}$$

und:

$$\lambda = \frac{d \log P}{dT} \cdot 2T^2 = \frac{100aT}{T-a}.$$

Vorausgesetzt nun, dass die Dampfdruckkurven genügend genau oder nach der Regel von Ramsay und Young ausgeglichen worden sind, kann die Konstante a aus irgend zwei Punkten bestimmt werden, und die Genauigkeit der erhaltenen Zahl hängt hauptsächlich von der diese beiden Punkte trennenden Entfernung ab.

Die ganze Berechnung kann dergestalt sehr rasch und leicht ausgeführt werden, und der Grad ihrer Genauigkeit ist leicht feststellbar.

Die folgende Tabelle gibt die absorbierten Gasvolume (A) zusammen mit den Werten von a, λ und K bei $C = 1$ und $P = 5$.

	A	a	λ	K	$\frac{\lambda}{10K}$
N_2	24·0	35·7	4270	75	5·7
A	16·8	33·6	3993	73·5	5·4
CO	24·0	40·0	4860	79·5	6·1
CH_4	39·4	45·3	5570	81·5	6·8
CO_2	15·0	55·4	6560	85	7·7
C_2H_4	22·5	64·1	7800	106	6·8
O_2	21·0	42·7	5280	76	6·9

Die letzten Werte (diejenigen für Sauerstoff) gründen sich auf die schon angegebenen Berechnungen und sind notwendigerweise etwas unsicher. Das Mittel aus den Zahlen für $\frac{\lambda}{10K}$ ist 6·5.

Die Proportionalität zwischen diesen zwei Gruppen von Werten ist, obgleich nicht streng quantitativ, sicherlich auffallend, besonders wenn man bedenkt, dass bei der Berechnung von λ und K für irgend ein Gas, obschon die eine in Frage kommende Temperatur beiden gemeinsam ist, die zweite Temperatur für K von einer sehr verschiedenen Konzentration abgeleitet, ist und diejenige für a' einem Druck von 60 cm entspricht.

In mehrern Fällen sind die Werte von λ für eine Anzahl verschiedener Drucke und Konzentrationen berechnet worden, und es findet sich, dass die Änderung von λ pro Grad Temperaturänderung, bei gleicher Konzentration, sehr gering ist, besonders bei kleinen Mengen absorbierten Gases. Dies steht in Übereinstimmung mit thermodynamischen Schlussfolgerungen betreffs konzentrierter Lösungen. Die Änderung von λ mit der Konzentration bei der gleichen Temperatur ist

andererseits viel grösser. Ohne auf diese Frage, durch Anführung von Werten für alle verschiedenen Gase, zu grosses Gewicht zu legen, seien zur Illustration einige Zahlen für Argon ausgewählt.

A	P	T		A	P	T	
5	5	251·0	4410	30	5	194·0	3733
	30	316·6	4253		30	239·8	3600
	60	352·4	4195		60	263·8	3550
A	P	T		Gas	P	T	
120	5	146·7	2995	∞	5	67·1	1600
	30	178·3	2883		30	—	—
	60	195·0	2850		60	84·9	1530

$$\text{Für } A = 5 \quad \frac{\varDelta\lambda}{\varDelta T} = \frac{1}{2080}$$

$$\text{„ } A = 30 \quad \text{„} = \frac{1}{1400}$$

$$\text{„ } A = 120 \quad \text{„} = \frac{1}{966}$$

$$\text{„ Argongas} \quad = \frac{1}{407}$$

Diese letzten Zahlen sind in derselben Gestalt berechnet, wie diejenigen, die Nernst in seinem Lehrbuch für die Änderung der Bildungswärme mit der Temperatur für Gemische von starker Schwefelsäure und Wasser angibt. Er findet $^1/_{3000}$ pro Grad Temperaturänderung, eine Zahl, die der für $A = 5$ gefundenen vergleichbar ist und mit ihr die gleiche Grössenordnung besitzt.

Die Änderung von λ mit der Konzentration bei der gleichen Temperatur oder bei dem gleichen Druck erweist sich als viel grösser selbst für eine mässige Konzentrationsänderung. Daher besteht natürlich keine direkte Proportionalität zwischen der Änderung der Temperatur und des Druckes und der Änderung der Konzentration, so wie wir sie bei verdünnten Lösungen von festen Stoffen oder Gasen in Flüssigkeiten finden.

Den Gedankengang, der sich auf den Vergleich mit konzentrierten Lösungen gründet, verfolgend, ist es von Interesse, nachzusehen, wieweit diese für die osmotische Arbeit berechneten Werte mit den direkten Messungen der bei sukzessiver Absorption kleiner Mengen von Gas entwickelten Wärme übereinstimmen. Die Versuche wurden mit CO_2 bei Atmosphärentemperatur ausgeführt.

Zu diesem Zweck wurde die Holzkohlenkugel gründlich evakuiert und mit einem grossen, versilberten Vakuumzylinder in einer mit Baumwolle gut vollgestopften Kiste umgeben. Zwei kalibrierte Beckmannsche Thermometer wurden benutzt; das eine befand sich in dem Zylinder,

und seine Kugel war vor der Berührung mit der Holzkohlenkugel durch eine dünne Baumwollschicht geschützt, während das zweite in dem äussern Mantel angebracht war. Es erwies sich als unmöglich, ein Flüssigkeitskalorimeter zu benutzen, da die Temperaturerhöhung für Messungen durch einfache Mittel zu gering war.

Nachdem sich thermisches Gleichgewicht eingestellt hatte, wurde ein kleines Volumen Gas zugelassen, ungefähr 10 oder 20 ccm, in der Gasbürette gemessen. Der Anstieg und folgende Abfall der Temperatur wurde ebenso wie die Temperatur des Mantels in häufigen Intervallen während eines Zeitraumes von in der Regel mehrern Stunden notiert. Die Resultate wurden dann in der üblichen Weise gegen die Zeit aufgetragen und die Strahlungskorrektion für den Unterschied gegenüber der Temperatur des äussern Mantels in der gewöhnlichen Weise durch Zählen der Quadrate auf dem Koordinatenpapier erhalten.

Um die Kalorimeterkonstante zu erhalten, wurde eine Anzahl von Versuchen ausgeführt. Eine Kugel, welche ein bekanntes Gewicht Wasser enthielt, wurde in ein kleines Glasrohr gesetzt und in ein Becherglas mit schmelzendem Eis getaucht, bis sie sich einige Zeit bei 0° befunden hatte. Sie wurde dann rasch in das Kalorimeter übergeführt. Die Ablesungen wurden auf die bereits beschriebene Weise vorgenommen.

Wegen der Schwankungen der Laboratoriumstemperatur und der Langsamkeit der Wärmeleitung in einem Luftkalorimeter, scheint es nicht möglich, bei diesen Versuchen einen hohen Grad von Genauigkeit zu erreichen. Da indessen vollkommene Übereinstimmung mit den theoretisch erhaltenen Werten nicht zu erwarten war, schien es nicht der Mühe wert, Methoden anzuwenden, die einen vervollkommneten Apparat und langwierige Kalibrierungen erforderten.

Die Kalorimeterkonstante unter Berücksichtigung von Kugel und Holzkohle wurde zu 28·5 Kal. pro 1° Temperaturerhöhung gefunden. Die folgenden Zahlen wurden als Resultate von sechs Versuchen mit CO_2 erhalten.

Vol. CO_2	Korrigierte Temperaturerhöhung	Entwickelte Wärme pro 10 ccm
9·9	0·122	3·38
10·0	0·093	2·65
20·0	0·244	3·48
19·5	0·230	3·36
20·5	0·240	3·32
23·4	0·238	2·92

Das Mittel hieraus beträgt 3·20.

Die Versuchsbedingungen variierten beträchtlich, indem die Aussen-

temperatur manchmal stieg und manchmal fiel. Das Mittel kommt daher dem richtigen Wert wahrscheinlich sehr nahe. Obgleich durch gleichmässige Bedingungen scheinbar besser übereinstimmende Resultate zu erzielen gewesen wären, würden konstante Fehler nicht so gut eliminiert worden sein.

Die berechneten Werte von $\frac{d \log P}{d T} \cdot R T^2$ bei den Versuchstemperaturen und für das Konzentrationsbereich, in dem die Versuche ausgeführt wurden, bewegen sich zwischen 6840 Kal. und 6500 Kal. pro Grammolekül.

Daher sind die entsprechenden Werte für 10 ccm 3·1, resp. 2·92 Kalorien.

Das Mittel aus den berechneten Werten beträgt demnach 3 Kalorien, während der Wert, der durch direkte Versuche ermittelt wurde, 3·2 Kalorien ist.

Die Übereinstimmung ist bemerkenswert gut, in Anbetracht der durchaus verschiedenen Methoden, mittels deren die beiden Resultate erreicht worden sind, und des einigermassen spekulativen Gedankenganges, der zu dem Vergleich führte.

Der einzige Ausdruck, der von andern Forschern bei der Behandlung von Absorptionsresultaten benutzt worden ist, hat die allgemeine Gestalt:

$$\log p = a \log C + b\,.$$

Dieser gibt, wie Walker gezeigt hat, eine sehr gute Annäherung für die Absorption von Jod und andern Flüssigkeiten durch Holzkohle.

Speranski hat sie ebenfalls, zusammen mit den Bertrandschen Dampfdruckformeln, bei der Behandlung von gesättigten Lösungen in Wasser benutzt.

Durch die Kombination der beiden Formeln:

$$-\left[\frac{\partial T}{\partial \log C}\right]_P = K$$

und:

$$\left[\frac{\partial \log P}{\partial T}\right]_C = \frac{na}{T(T-a)}$$

erhalten wir nun:

$$\left[\frac{\partial \log P}{\partial \log C}\right]_P = \frac{naK}{T(T-a)},$$

wo K eine Funktion des Druckes allein ist und mit zunehmendem Druck zunimmt, und a eine Funktion der Konzentration allein ist und mit zunehmender Konzentration abnimmt.

Es mag daher innerhalb der einigermassen engen Temperaturgrenzen des grössten Teiles dieser Arbeit leicht vorkommen, dass sich die beiden

Faktoren gegenseitig ziemlich genau aufheben. Die isotherme logarithmische Formel mag daher andeuten, dass mit den beiden in der vorliegenden Arbeit benutzten Formeln Übereinstimmung gefunden werden würde.

Sie vermag nicht, die Resultate der Holzkohlenabsorption mit einiger Genauigkeit auszudrücken.

Allgemeine Schlussfolgerungen.

Es erhebt sich nun die Frage, wieweit werfen die erhaltenen Resultate Licht auf die Interpretation von Absorptionserscheinungen im ganzen?

Können wir uns der physikochemischen und thermodynamischen, auf Lösungen anwendbaren Überlegungen bedienen, oder müssen wir uns zu der Theorie der Oberflächenverdichtung zurückwenden, mit sehr geringer Hoffnung, zu einem bestimmten Mittel der Verbindung der experimentellen Resultate zu gelangen?

Eine sehr interessante Abhandlung ist neuerdings von McBain über die „Sorption" von Wasserstoff in Holzkohle veröffentlicht worden. Er zeigt, dass im Falle dieses Gases sowohl Adsorption wie Lösung gleichzeitig eintreten, von denen die erstere ihren Maximalwert augenblicklich erlangt, während die letztere das Gleichgewicht erst nach beträchtlicher Zeit erreicht. Sie wird aber dann der weitaus grössere Effekt.

Nun ist diese Arbeit nur bei der Temperatur der flüssigen Luft ausgeführt worden, und wir haben bereits gesehen, dass andere Gase bei niedrigen Temperaturen und infolgedessen nur im Besitz von geringer molekularer kinetischer Energie stehend, Unregelmässigkeiten und langsame Diffusion zeigen, was auf das gleichzeitige Vorhandensein zweier getrennter Wirkungen hindeutet.

In den Versuchen, auf die sich unsere Schlussfolgerungen gründen, wurde das Gleichgewicht immer schrittweise und regelmässig erreicht, in wenigen Minuten bei hohen Temperaturen und in ungefähr einer halben Stunden bei niedrigern. Die tatsächlichen Zeiten sind in mehrern Fällen festgestellt worden, und die Änderung des Druckes mit der Zeit folgte immer einer regelmässigen logarithmischen Kurve.

Die natürlichste Erklärung ist, dass, während im Falle des Wasserstoffes die beiden „Sorptions"-Erscheinungen wegen der sehr niedrigen Temperatur von mehr oder weniger gleichem Wert und trennbar sind, der rein physikalische und nicht selektive Adsorptionseffekt mit steigender Temperatur und fallendem Druck sehr rasch abnimmt, so dass er

als Faktor bei der Interpretation der vorliegenden Versuche im Vergleich zu dem zweiten Effekt der Lösung vernachlässigbar wird.

Die Schlussfolgerung, zu der man so gelangt ist, dass wir ein System von zwei Phasen haben: Gas und homogenes Gemisch, da vollkommen molekulare Durchdringung von Gas und Holzkohle stattgefunden hat. Die Phasenregel gilt demnach sowohl für absorbierte einfache Gase als für Gemische.

Der Siedepunkt des reinen Dampfes wird stark erhöht wegen der Gegenwart einer grossen Konzentration von Holzkohle, da die absoluten Temperaturen umgekehrt proportional den Logarithmen der Gaskonzentrationen sind; es wurde gefunden, dass dies auch für konzentrierte Lösungen von Salzen der Fall ist. Das System ist indessen nicht der Verdünnung fähig, und die Kurven können nicht bis zu der Bedingung des reinen Gases verfolgt werden, wie dies bei gewöhnlichen Lösungen getan werden kann, da das Gelöste nicht imstande ist, den normalen physikalischen Zustand (Flüssigkeit oder Dampf) des Lösungsmittels anzunehmen.

Die Holzkohle selbst wird als eine stark überkaltete Flüssigkeit angesehen, die, trotz ihrer mechanischen Starrheit, die lösenden Eigenschaften der flüssigen Phase besitzt.

Es ist von ihr in dem frühern Abschnitt als von dem Gelösten gesprochen worden, um die Tatsache zu betonen, dass sie die nichtflüchtige Komponente ist, und dass sich aus den Vergleichen mit verdünnten Lösungen, in denen das Lösungsmittel der Bestandteil mit messbarem Dampfdruck ist, viel Verwirrung ergeben hat.

Die Bedingungen sind so vergleichbar mit denjenigen eines wenig feuchten, amorphen Niederschlages oder denjenigen einer Lösung, der fast das ganze Lösungsmittel durch Verdampfung entzogen worden ist.

Der Hauptanspruch dieser Hypothese ist, dass sie Untersuchungsrichtungen andeutet, von denen einige erfolgreich verfolgt worden sind, die indessen noch ein weites Feld für zukünftige Arbeit eröffnen.

Unsere Kenntnis der Gesetze, die die festen Stoffe im allgemeinen betreffen, ist gering, während sie in bezug auf amorphe feste Stoffe nahezu Null beträgt.

Bei der provisorischen Annahme irgend einer Hypothese ist es daher wünschenswert, nicht notwendigerweise den Weg des geringsten anfänglichen Widerstandes einzuschlagen, sondern eher denjenigen, welcher Aussicht auf das weiteste Vordringen bietet, bevor er zu einer Mauer von nicht feststellbaren Daten oder in eine Wildnis von unbeweisbaren Annahmen und nutzlosen Spekulationen führt.

Zusammenfassung der erhaltenen Resultate.

1. Es sind mit den Gasen Argon, Stickstoff, Kohlenoxyd, Methan, Äthylen und Kohlendioxyd Bestimmungen der Volumina, welche in 3 g Holzkohle bei Drucken bis zu 70 cm Quecksilber und innerhalb eines weiten Temperaturbereiches absorbiert werden, ausgeführt worden.

2. Die Absorption von Gemischen von Stickstoff und Kohlenoxyd ist gemessen worden, und es ist gezeigt worden, dass die Konzentration des Gemisches aus den Konzentrationen der Bestandteile allein beim gleichen Druck und bei der gleichen Temperatur berechnet werden kann.

3. Die Ramsay- und Youngsche Regel kann zur Ausgleichung der Versuchszahlen jeder Isosterenkurve verwendet werden, und die Ergebnisse lassen sich durch die Formel $P = G\left(\frac{T-a}{T}\right)^{50}$ ausdrücken.

4. Alle Konzentrationen sind ausgedrückt in Mengen Gas in 100 g Holzkohle plus Gas berechnet worden; auf diese Weise bedeutet eine Konzentration von 100% die Konzentration Null der Holzkohle, d. h. verflüssigtes Gas. Es findet sich, dass alle Kurven, die die Absorptionsbeziehungen ausdrücken, auch die Werte für das verflüssigte Gas bei $C = 100$ einschliessen.

5. Für jedes Gas ist bei allen Drucken die Beziehung:

$$-\left[\frac{\partial T}{\partial \log C}\right]_P = K$$

festgestellt worden; die Resultate bei $P = 5$, $P = 30$ und $P = 60$ sind in Fig. 4 dargestellt.

6. In allen Fällen bei niedrigem Druck und in manchen Fällen bei allen Drucken erreichen diese geraden Linien bei der Extrapolation auf $C = 100$ den Siedepunkt des verflüssigten Gases bei jenem Druck.

7. Der durch die gerade Linie angegebene Siedepunkt von flüssigem CO_2 bei $P = 5$ cm beträgt 148° abs., und diese Voraussage wird durch die Berechnung aus dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände bestätigt, während direkte Messung unmöglich ist.

8. Die sonst ungenügenden Daten für Sauerstoff sind dazu benutzt worden, mit Hilfe dieser Verallgemeinerungen (3, 4, 5) die vollständigen Beziehungen für dieses Gas in befriedigender Weise zu bestimmen.

9. In keinem Falle sind Anzeichen für die Association des absorbierten Gases gefunden worden.

10. Es ist gezeigt worden, dass das allgemeine Diagramm von erheblichem praktischem Nutzen ist, da es durch dessen Betrachtung leicht gelingt, die günstigsten Temperaturen und Drucke zu ermitteln, bei

welchen die Trennung irgend zweier Gase durch selektive Absorption in Holzkohle auszuführen ist.

11. Der Vergleich der Werte von $\frac{dT}{d \log C}$, d. h. von K, wie sie aus dem Diagramm abzulesen sind, für die verschiedenen Gase zeigt, dass diese Grösse wächst, wenn die molekulare Zusammensetzung komplexer wird, und dass sie sich in derselben Reihenfolge anordnet, wie die Molekularrefraktion und das Molekularvolumen der Gase.

12. Aus der Bertrandschen Dampfdruckformel ist eine sehr bequeme Methode zur Berechnung latenter Wärmen abgeleitet worden.

13. Diese Methode ist dazu benutzt worden, die Verdünnungswärmen aus den Isosterenkurven zu berechnen. Bei einer Konzentration von 1% sind die so erhaltenen Werte von λ für jedes Gas sehr nahe proportional K und infolgedessen proportional der Änderung der Temperatur bei einer kleinen Konzentrationsänderung.

14. Der tatsächliche thermische Effekt ist kalorimetrisch gemessen worden, und die Übereinstimmung mit den berechneten Werten von λ liegt innerhalb der experimentellen Genauigkeit.

15. Die Änderung von λ mit der Temperatur bei der gleichen Konzentration ist von derselben Ordnung, wie sie sich bei „idealen konzentrierten Lösungen" findet, und ist sehr gering, während die Änderung mit der Konzentration bei konstantem Druck oder konstanter Temperatur viel grösser ist.

16. Wenn bei der Konzentrationsberechnung irgend eine andere Funktion, wie etwa die Grösse der Holzkohlenoberfläche an Stelle der Kohlenmenge verwendet würde, so würden, obgleich die Gestalt der Kurven praktisch unverändert bliebe, und die isobarische Beziehung der geraden Linie, soweit die Absorptionsresultate in Frage kommen, noch ihre Gültigkeit beibehielte, die geraden Linien aus ihrer Lage verschoben werden, wodurch jeder Zusammenhang mit den festliegenden Siedepunkten der reinen Dämpfe verloren ginge.

17. Die allgemeine Schlussfolgerung, zu der man gelangt, ist, dass die Resultate durch die Hypothese der Lösung, wobei die Holzkohle als stark überkaltete Flüssigkeit betrachtet wird, die beste Deutung erfahren.

Physikalisch-chemische Studien am Blei. I.

Von

Ernst Cohen und Katsuji Inouye.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 4. 10.)

Einleitung.

1. Über die Allotropieverhältnisse beim Blei finden sich in der ältern und neuern Literatur mehrere Angaben, woraus sich ergibt, dass der Tatbestand auf diesem Gebiete als sehr unsicher zu bezeichnen ist. Zweck der hier zu beschreibenden Versuche ist, nähern Aufschluss zu erhalten über zwei allotrope Formen dieses Metalles, die sich nach Otto Lehmann bei der Elektrolyse von Bleisalzlösungen unter gewissen Bedingungen bilden sollen.

2. Bei einer Untersuchung über elektrolytische Kristallisation[1]) glaubte er feststellen zu können, „dass das Blei zwei verschiedene kristallisierende Modifikationen besitzt, eine reguläre unter den obwaltenden Verhältnissen in Oktaedern kristallisierende und eine blätterartige, die vermutlich dem monosymmetrischen Systeme angehört. Die letztere, welche beim Bleibaume leicht in mehrere Zentimeter langen, dünnen Streifen und gefiederten Blättern erhalten wird, entsteht leichter aus Bleizucker als Bleinitrat und leichter aus konzentrierter als verdünnter Lösung. Die Form liess sich mikroskopisch nicht näher feststellen, dürfte sich aber wohl durch goniometrische Messungen an den Kristallflitterchen des Bleibaumes näher ermitteln lassen. Die reguläre Modifikation tritt in sehr zierlichen oktaedrischen

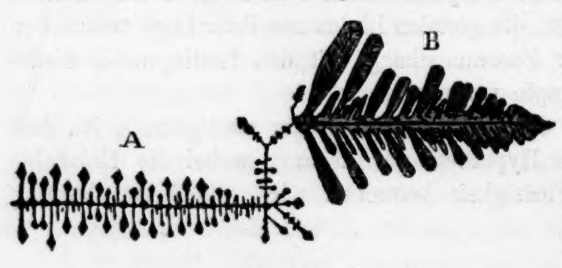


Fig. 1.

Skeletten auf. Fig. 1 zeigt einen Bleidendriten, welcher von *a* bis *b* aus der regulären, von *b* bis *c* aus der blätterartigen Modifikation be-

[1]) Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie **17**, 274 (1890).

steht. Der Übergang der einen Ausscheidung in die andere bei langsamer Änderung der Stromintensität findet sprungweise statt und bei gleichmässiger Verteilung des Stromes auf verschiedene Spitzen an diesen gleichzeitig, während die übrigen noch in der frühern Weise fortwachsen".

3. Die Frage, ob sich die eine Modifikation gegenüber der andern als labil erweist, wurde verneinend beantwortet, da sich die Modifikationen selbst bei längerem Verweilen in der Lösung und in Berührung miteinander gegenseitig indifferent zeigten.

Über den Einfluss, den die chemische Natur des Elektrolyten sowie die Temperatur auf die beschriebene Erscheinung ausübt, sagt Lehmann folgendes: „Die Beobachtungen lehrten, dass bei den sehr verschieden konstituierten Lösungen von Bleizucker und Bleinitrat insofern eine Verschiedenheit auftritt, als bei letzterm die Skelette weit zierlicher und reichlicher verästelt auftreten, als bei Bleizucker, bei welchem sie häufig nur einfache, durch die Strömungen in der Flüssigkeit gebogene und infolge veränderter Wachstumsrichtung geknickte Fäden waren.

Noch feiner verästelte Skelette konnten durch Verdünnung der gesättigten Bleinitratlösung mit Wasser oder besser mit der Lösung eines indifferenten Salzes, etwa von Baryumnitrat erhalten werden.

Die Temperatur erwies sich ohne merklichen Einfluss, soweit sie sich überhaupt feststellen liess.

Als wichtigstes Ergebnis der vorliegenden Arbeit vom Standpunkte der Molekulartheorie erscheint die Tatsache, dass die Bildung der einen oder andern Modifikation in der Weise von der Stromdichte abhängt, dass unterhalb einer gewissen Stromdichte nur die eine, darüber nur die andere Modifikation entsteht".

4. Wir ständen hier also einer „Umwandlungsstromdichte" gegenüber, die der Umwandlungstemperatur bei enantiotropen Stoffen an die Seite zu stellen wäre. Schon von diesem Gesichtspunkte aus erschien uns eine eingehendere Untersuchung der beschriebenen Erscheinungen wichtig.

5. Die von Lehmann ausgesprochene Auffassung, dass es sich um zwei verschiedene Modifikationen des Bleies handle, ist auch in die neuern Handbücher übergegangen[1]), obwohl gelegentlich darauf hin-

[1]) Vgl. z. B. Abeggs Handbuch der anorg. Chemie 3^2, 631 (1909). Dort wird auch angegeben, dass der Schmelzpunkt des Bleies, den Heycock und Neville fanden, sich nach Landolt-Börnsteins Tabellen auf die oben erwähnte monosymmetrische Form des Bleies beziehen soll. In der zitierten Arbeit von Heycock und Neville, Journ. Chem. Soc. **65**, 65 (1894) fanden wir indes darüber nichts.

gewiesen wird, dass unsere Kenntnisse über diese Dimorphie des Bleies einer Neubearbeitung bedürfen.

A. Elektrolytische Darstellung des Versuchsmaterials.

6. Herr Kollege Lehmann war nicht nur so liebenswürdig, uns auf unsere Anfrage alle Angaben auf die Einzelheiten der von ihm benutzten Versuchsanordnung (Konzentration der Lösungen, Spannung, Stromstärke usw.) zugehen zu lassen, sondern liess für uns von den unter den verschiedenen äussern Bedingungen erhaltenen Kristallisationen Photogramme anfertigen; wir möchten ihm dafür auch an dieser Stelle unsern besten Dank abstatten.

7. Wird eine bei etwa 15° gesättigte Bleiacetatlösung bei 12 Volt und 0·16 Ampère der Elektrolyse unterworfen (Temperatur etwa 15°), so scheidet sich das Metall in hellglänzenden Vegetationen (Bleibaum) ab, die ihren Glanz beibehalten, falls man sie unter der betreffenden Lösung aufbewahrt. Die zur Elektrolyse benutzte Lösung wurde mit Essigsäure schwach angesäuert, um der Bildung basischer Salze vorzubeugen. Wir stellten uns eine grössere Menge dieses Metallniederschlages her und sorgten dafür, dass es stets, unter der genannten Lösung in gutschliessenden Flaschen blieb.

8. Während der Elektrolyse blieb das Voltmeter, sowie das Ampèremeter eingeschaltet; beide zeigten einen konstanten Wert.

9. Wird die gesättigte Lösung einige Male verdünnt, und arbeitet man dann bei 70 Volt und 0·8 Ampère, so bilden sich nicht nur die beschriebenen Vegetationen (*b* in Fig. 1), sondern auch die dunklen regulären Formen (*a* in Fig. 1). Da es uns aber für die sogleich zu beschreibenden elektromotorischen Messungen nötig erschien, die beiden Modifikationen jede für sich zu erhalten, so arbeiteten wir schliesslich zur Darstellung der in *a* (Fig. 1) abgebildeten Form mit einer mehr verdünnten Lösung, und zwar mit einer solchen, die durch 64fache Verdünnung der gesättigten Lösung erhalten war[1]). (70 Volt, 0·8 Ampère.) In diesem Falle erhält man, falls man den Strom nicht zu lange durchgehen lässt, ausschliesslich die in *a* Fig. 1 abgebildete Form.

10. Die benutzten Materialien waren sehr rein; das Bleiacetat war ein umkristallisiertes Salz, das Blei reinstes Blei von Kahlbaum, in dem sich fremde Metalle nicht nachweisen liessen[2]).

---

[1]) Auch bei 32facher Verdünnung erhält man gute Resultate.

[2]) Speziell Eisen.

B. Elektromotorische Messungen.

11. Wären die in Fig. 1 *a*, bzw. *b* abgebildeten Formen tatsächlich allotrop, so müssten sie eine Potentialdifferenz gegeneinander aufweisen. Wir haben dieselben also auf ihr gegenseitiges elektromotorisches Verhalten näher untersucht. Zu diesem Zwecke benutzten wir den in Fig. 2 abgebildeten kleinen Apparat. Der Kürze halber wollen wir die bei *a* abgebildete Form (Fig. 1) α, die bei *c* gezeichnete β nennen. Der Apparat (Fig. 2), in dem die Platinelektroden *PPPP* spiralförmig gewickelt waren, wurde zunächst mit derselben Bleiacetatlösung beschickt, in der die Präparate aufbewahrt worden waren. Sodann wurden in die Abteilungen *A*, *B*, *C* und *D* des Gefässes je einige Gramm von α, bzw. von β gegeben, und zwar in *A* und *D* α, in *B* und *C* β. In dieser Weise war es möglich, nicht nur die Potentialdifferenz zwischen den beiden Formen α und β zu ermitteln, sondern auch die zwischen zwei Proben von α und α, bzw. β und β.

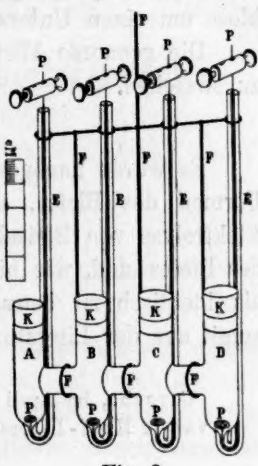


Fig. 2.

FFFF ist ein Drahtgestell aus Kupferdraht, mittels dessen sich der Apparat in einem Thermostaten aufhängen lässt.

12. Die E.K. ermittelten wir nach dem Verfahren von Poggendorff-du Bois Reymond, wobei als Normalelement die von Ernst Cohen und H. R. Kruyt vor kurzem[1]) beschriebene Form des Kadmiumelementes zur Verwendung kam, das in einem Thermostaten auf 25·0° gehalten wurde. Die benutzten Widerstände waren in der Physikalisch-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg geeicht worden. Das benutzte Thermometer war mit einem von der genannten Anstalt beglaubigten Instrumente verglichen worden.

Die zu untersuchenden Ketten befanden sich in einem Thermostaten; sie zeigten eine völlig konstante E.K., woraus sich beiläufig ergibt, dass Blei in dieser Form sich vorzüglich als Elektrodenmaterial für konstante Ketten benutzen lässt.

13. Die Ergebnisse dieser Messungen, die bei 25·0°, bzw. bei 17·0° ausgeführt wurden, sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

	E. M. K. in Volt
α gegen β	0·00007
α gegen α	0·00007
β gegen β	0·00007

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 38 (1910).

Die Potentialdifferenz zwischen den zwei verschiedenen Formen ist also nicht grösser, als die zwischen zwei Portionen derselben Form. Auf Grund dieses Befundes müssen wir somit schliessen, dass hier nicht zwei allotrope Formen des Bleies vorliegen, sondern dass es sich bloss um einen Unterschied im Habitus der Kristalle handelt.

Die genannte Allotropie des Bleies wäre demnach aus der Literatur zu streichen.

Zusammenfassung.

Es wurde nachgewiesen, dass die von O. Lehmann beobachteten Formen des Bleies, die sich unter gewissen Bedingungen bei der Elektrolyse von Bleisalzlösungen bilden, nicht allotrope Modifikationen des Bleies sind, wie bisher angenommen wurde, sondern dass dieselben als identisch zu betrachten sind. Diese Allotropie des Bleies wäre somit aus der Literatur zu streichen.

Utrecht, im April 1910.
van 't Hoff-Laboratorium.

Physikalische Eigenschaften binärer Flüssigkeitsgemische.

Von

J. C. Hubbard[1]).

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 4. 10.)

Einleitung.

Das Studium einer Lösung, z. B. eines Salzes in Wasser, wird im allgemeinen durch die elektrolytische Dissociation und durch die wahrscheinliche Bildung von Hydraten kompliziert. Diese beiden Effekte können mehr oder minder wirksam andere Effekte verschleiern, die, wenn sie vorhanden wären, offenbare Abweichungen von einer nur die beiden erwähnten Wirkungen berücksichtigenden Lösungstheorie verursachen würden. Es existieren indessen gewisse binäre Flüssigkeitsgemische, deren physikalische Eigenschaften so einfache und geringe Abweichungen von den Eigenschaften der zusammengefügten reinen Stoffe aufweisen, dass man hoffen kann, durch ihre Untersuchung zu einer Verfolgung des Zustandes jeder Komponente im Gemisch bis ins kleinste zu gelangen und dadurch neue Einblicke in einige der Wirkungen zweiter Ordnung bei Lösungen zu erzielen, möglicherweise auch etwas über den Mechanismus des flüssigen Zustandes selbst zu erfahren.

Für die hier zusammengefasste Untersuchung sind solche einfache Eigenschaften gewählt worden, die sich mit grosser Genauigkeit messen liessen, wie die Dichte und der Brechungsindex, und um eine möglichst ausgedehnte Vergleichsbasis zu erlangen, schien es am zweckmässigsten, diejenigen Flüssigkeitspaare zum Studium auszuwählen, für die die Partial- und Gesamtdampfdrucke von Zawidzki[2]) schon so sorgfältig untersucht worden sind.

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Über die Dampfdrucke binärer Flüssigkeitsgemische, Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 129 (1900); siehe auch Rosanoff u. Easley, Amer. Chem. Soc. Journ. **31**, 953 (1909); Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 641 (1910).

Die spezifischen Volumina sind für die Temperaturen angegeben, für die er die Dampfdrucke gemessen hat. Überdies sind die spezifischen Volumina bei 25° und die Brechungsindices bei der gleichen Temperatur für die Linien C, D, F und G' angegeben, so dass die Unterlagen zur Bestimmung des mittlern Temperaturkoeffizienten der Ausdehnung und der Dispersion vorhanden sind. Leider konnten die Brechungsindices nicht auch bei den gleichen Temperaturen gemessen werden, wie die Dampfdrucke, aber es zeigte sich, dass wegen der grossen Flüchtigkeit der meisten der Substanzen solche Bestimmungen Vorrichtungen erforderten, die nicht zur Verfügung standen.

Die Methoden, die zur Erzielung von Resultaten wie die hier angeführten dienen, machen keinerlei Anspruch auf Originalität des Prinzips, aber wir hoffen, dass das entwickelte Verfahren grössere Genauigkeit erzielt hat, als die bisher für solche Gemische erreichte.

Apparat.

Wegen der äusserst grossen Flüchtigkeit der untersuchten Stoffe und des im allgemeinen vorhandenen Unterschiedes in der Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf ist es sehr schwer, Änderungen der Zusammensetzung infolge von Verdampfung zu verhindern. Jeder Teil der Methode wurde sorgfältig geprüft und das Verfahren schliesslich auf eine gewisse, streng einzuhaltende Form der Handhabung gebracht, die, obgleich sie nach Bedarf in den Einzelheiten variiert wurde, imstande ist, Resultate zu liefern, welche in der Regel auf 2 bis 5 Hunderttausendstel, je nach der Flüchtigkeit der Stoffe, reproduzierbar sind.

Nach vielen Vorarbeiten über die Messung der spezifischen Volumina, wobei auch besonders konstruierte Pyknometer ausprobiert wurden, zeigte sich, dass die zuverlässigsten Ergebnisse mit den gewöhnlichen Kölbchen mit graduiertem Hals und massivem Glasstöpsel zu erhalten waren. Die Kölbchen hatten je 10 ccm Fassungsraum. Der Hals war ungefähr 4 cm lang, in mm geteilt und von ungefähr 1·5 mm innerm Durchmesser. Die Glasstopfen wurden so lange geschliffen, bis in Zeiträumen von mehrern Stunden kein durch Verdampfung verursachter Verlust irgend einer der in den Kölbchen enthaltenen Flüssigkeiten beobachtet werden konnte. Das Volumen jedes Fläschchens wurde bei beiden Temperaturen, bei denen die Dichte gemessen werden sollte, für ungefähr zwanzig Punkte längs der Skala kalibriert. Es fand sich, dass, wenn die Temperaturänderung, denen die Kölbchen unterworfen wurden, sich in einem regelmässigen Zyklus folgten, die Kalibrierungs-

werte immer auf $2 . 10^{-4}$ ccm reproduziert werden konnten, d. h. auf 1 bis 2 Hunderttausendstel des Kölbcheninhaltes. Falls das Kölbchen bei einer andern Temperatur benutzt werden sollte, wurde es von neuem kalibriert. Die Kalibrierung dieser Kölbchen ergab viel Interessantes. Die Kalibrierungskurven nahmen schliesslich einen Zustand an, der von Temperaturänderungen zwischen 0 und 60° fast ganz unabhängig war.

Für die Messungen der spezifischen Volumina wurden zwei elektrisch regulierte und geheizte Thermostaten von je 5 Gallonen Fassungsvermögen benutzt. Der eine davon wurde während der ganzen Versuchsreihe auf $25·00 \pm 0·002°$ gehalten, und der andere entweder auf $35·17 \pm 0·001°$ oder $50·00 \pm 0·001°$, um den einzelnen Fällen entsprechend Übereinstimmung mit den Zawidzkischen Temperaturen zu haben. Die Thermometer waren auf 0·001° ablesbar und wurden von Zeit zu Zeit mit einem von Professor Webster geliehenen Normalthermometer (Baudin, kalibriert durch das Internationale Bureau für Masse und Gewichte) verglichen.

Die Pyknometerkörper wurden mittels Drahtgestellen in den Thermostaten gehalten. Der Stopfen mit mehrern Millimetern des Halses ragte aus dem Wasser heraus, und über letztern wurde eine Heizspirale gelegt, die den Stopfen und den obern Teil des Halses einige Grade wärmer erhielt, als das Wasser im Thermostaten. Dies erwies sich als notwendig, um die Verdichtung von flüssigem Gemisch in dem obern Teil des Halses zu verhüten, durch die eine Erniedrigung des abgelesenen Meniskus im Pyknometer verursacht worden wäre. Die Meniskusablesungen erfolgten mit Hilfe eines unter die Wasseroberfläche gehaltenen Spiegels. Auf diese Weise konnte man die Notwendigkeit, die Heizspirale am Kolbenhals abzunehmen, umgehen.

Von dem 25°-Thermostaten aus wurde ein Wasserstrom durch das dickwandige, mit Mantel versehene, zur Temperaturregulation des Pulfrichschen Refraktometers (Neukonstruktion) dienende Rohr geleitet. Die Messungen der Brechungsindices wurden mit diesem Refraktometer ausgeführt. Da sich das Zimmer auf einer Temperatur von 20° befand, so bedurfte es einer geringen Heizung, um den geringen, durch die Strahlung verursachten Verlust zu kompensieren. Dies wurde dadurch erreicht, dass man das Rohr durch das Innere eines kleinen Rheostaten führte, der in jedem beliebigen Masse erwärmt werden konnte. Mit dieser Vorrichtung konnte das Refraktometer ohne merkliche Abweichung bei 25° gehalten werden. Die Thermometerskala des Refraktometers war auf 0·01° ablesbar.

Herstellung flüchtiger Gemische von bekannter Zusammensetzung.

Die grössten und am schwierigsten abzuschätzenden Fehler treten bei der Bestimmung der Zusammensetzung des Gemisches auf. Da dieser Gegenstand sehr wenig Beachtung gefunden zu haben scheint, so dürfte es angebracht sein, hier darauf einzugehen. Wir wollen dabei zeigen, dass grosse systematische Fehler entstehen können, wenn nicht die nötigen Vorsichtsmassregeln getroffen werden.

In erster Linie müssen alle Wägungen auf das Vakuum reduziert werden, sonst tritt infolge des Unterschiedes in den Dichten der beiden Bestandteile ein systematischer Fehler auf, der in manchen Fällen 0·1 % der „prozentuellen Zusammensetzung" ausmacht.

Zuerst wird eine Menge a der Flüssigkeit A in dem Wägekölbchen ausgewogen, dann wird eine Menge b der zweiten Flüssigkeit B in das Kölbchen geschüttelt und die Gesamtmenge $a + b$ bestimmt. Der verhältnismässige Anteil von A im Gemisch wird dann gleich $z = \frac{a}{a+b}$ angenommen. Wenn eine Reihe von Beobachtungen gemacht worden ist, etwa von der Abweichung vom additiven Gesetz der spezifischen Volumina des Gemisches $A - B$, nämlich:

$$\Delta v = v - v_c = v - \{z v_A + (1 - z) v_B\},$$

(wo v das beobachtete und v_c das berechnete spezifische Volumen ist) und z auf die beschriebene Weise erhalten worden ist, so kann man eine glatte Kurve für Δv und z bekommen. Wenn nun eine zweite Beobachtungsreihe angestellt wird, bei der immer die Flüssigkeit B zuerst ausgewogen wird, so erhält man wieder eine glatte Kurve, doch wird diese nicht mit der ersten zusammenfallen. Diese Abweichung entsteht durch die Verdampfung der ersten Flüssigkeit, während der Deckel des Wägefläschchens zwecks Zufügung der zweiten Flüssigkeit entfernt ist. Der Zähler des die Zusammensetzung angebenden Bruchteils wird für die zuerst ausgewogenen Flüssigkeiten zu gross sein.

Der von dieser Ursache herrührende Fehler kann auf die Grösse der übrigen Messungsfehler gebracht werden, indem man von dem Gewicht der ersten Komponente eine Zahl abzieht, welche durch viele Versuche als angemessene Verdampfungskorrektion ermittelt worden ist. Diese Zahl wird erhalten, indem man eine Menge der Flüssigkeit A z. B. in das Wägefläschchen gibt und wiederholte Wägungen ausführt, wobei man zwischen zwei Wägungen den Stopfen auf die gleiche Weise und während derselben Zeit (5 Sekunden), wie bei der wirklichen Herstellung der Lösung, entfernt. Der so gemessene Betrag der Verdamp-

fung ist erstaunlich konstant. Er sei Δa, dann haben wir an Stelle von $z = \frac{a}{a+b}$:

$$z' = \frac{a - \Delta a}{w},$$

wo w das Gesamtgewicht ist. Bei diesen Versuchen hatte a Werte von 6 in sehr wenigen Fällen, bis zu 60 g, und Δa variierte von 0·0006 g im Falle von Essigsäure bis 0·018 g im Falle von Schwefelkohlenstoff; der berechnete Bruchteil z hatte demnach eine Korrektion von 1 in 10^5 bis 1 in 300, gewöhnlich aber ungefähr 1 in 10^4. Wenn die Korrektion angebracht wird, verschwindet die oben erwähnte Abweichung.

Es ist hier ein Beispiel angegeben, um die Art der Anwendung der Verdampfungskorrektion zu zeigen (Tabelle 1 und Fig. 1).

Tabelle 1[1]).

Verdampfungskorrektion für Schwefelkohlenstoff—Methylal.

25°.

Δa (CS_2) = 0·018 ± 0·001 g. v_1 (CS_2) = 0·79621

Δb (Meth.) = 0·017 ± 0·001 g. v_2 (Meth.) = 1·17233

Gew. CS_2	Gew. Meth.	Insgesamt	% CS_2	Δv	% Korr.	Korr. an Δv
—	11·318	12·978	12·793	0·00525	+ 0·128	+ 0·00049
—	10·001	13·999	28·560	0·00993	+ 0·122	+ 0·00043
—	8·963	14·525	38·290	0·01129	+ 0·118	+ 0·00045
6·506	—	14·885	43·708	0·01248	— 0·120	— 0·00045
—	8·029	14·736	45·513	0·01188	+ 0·117	+ 0·00044
—	7·187	15·300	53·026	0·01179	+ 0·113	+ 0·00041
—	6·224	15·531	59·92	0·01130	+ 0·110	+ 0·00043
—	6·024	15·892	61·12	0·01097	+ 0·109	+ 0·00041
9·862	—	15·781	62·493	0·01189	— 0·113	— 0·00042
10·542	—	16·126	65·371	0·01157	— 0·109	— 0·00041
12·544	—	16·670	75·251	0·00966	— 0·110	— 0·00042
15·087	—	17·431	86·553	0·00632	— 0·104	— 0·00038

Alle in der Tabelle angeführten Wägungen wurden auf 0·1 mg ausgeführt, da aber die Verdampfungskorrektionen nicht so genau bestimmt werden konnten, sind die Gewichte nur bis zum nächsten Milligramm angegeben worden. Alle Gewichte sind auf das Vakuum reduziert.

Der obige Fall repräsentiert das grösste Extrem sowohl in bezug auf die Flüchtigkeit wie auf die geringe Menge der benutzten Flüssigkeit und gibt bei weitem die höchsten Korrektionen unter sämtlichen Resultaten.

Die sechste Kolonne der Tabelle zeigt die für die prozentuelle

[1]) Wegen vollständiger Daten siehe Tabelle 2.

Zusammensetzung erhaltenen Korrektionen, während die letzte Kolonne die entsprechenden Korrektionen für Δv gibt.

Wenn der Schwefelkohlenstoff zuerst ausgewogen wird, ist die Prozentzahl zu hoch, und da das spezifische Volumen von CS_2 kleiner ist als das von Methylal, ist das berechnete Volumen zu klein, wodurch die Abweichungen des spezifischen Volumens vom additiven Gesetz zu gross werden. Das Umgekehrte gilt, falls Methylal zuerst ausgewogen wird; die Abweichungen sind zu klein. Man sieht, dass man zwei Kurven erhält, die in eine einzige zusammengezogen werden (die stark ausgezogene Kurve der Figur), wenn die Korrektionen angewendet wer-

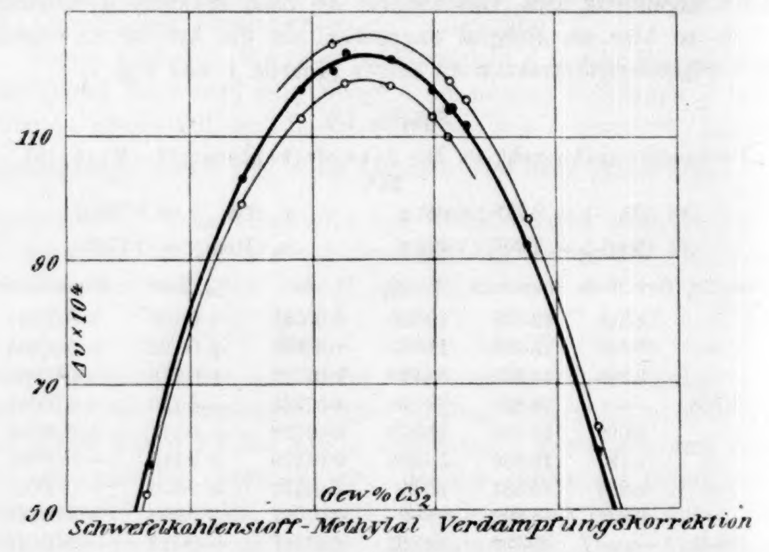


Fig. 1.

den. Die Beachtung dieser systematischen Fehler infolge von Fehlern in der prozentuellen Zusammensetzung ist nicht nur bei Dichten erforderlich, sondern auch bei allen andern Eigenschaften, und es ist bedauerlich, dass diesen Fehlern bisher so wenig Aufmerksamkeit gewidmet worden ist.

Verfahren.

Wenn ein gegebenes Gemisch hergestellt worden ist, muss es gründlich durchgeschüttelt werden, und dabei ist zu vermeiden, dass Flüssigkeit zwischen den Rand und den Stopfen des Wägekölbchens gelangt, damit man sicher sein kann, dass von jeder Komponente alles im Kölbchen enthalten ist. (Zu Anfang wurde viel Zeit damit verloren, den Ursprung von Fehlern festzustellen, die sich später als von un-

vollkommener Durchmischung oder vom Verlust von Flüssigkeit an der Randstelle, bevor vollständige Mischung erreicht war, herrührend erwiesen.) Der Stopfen wird dann rasch entfernt, und von dem Boden des Kölbchens werden ungefähr 15 ccm des Gemisches durch schwaches Saugen in eine dünne Pipette von gerade passendem Fassungsraum gezogen. Das Pipettenausflussrohr wird dann in das Pyknometerkölbchen bis auf den Boden eingeführt und das Gemisch durch leichten Druck hinausgepresst, bis das Fläschchen voll ist. Etwas von der Flüssigkeit wird überfliessen gelassen; ungefähr 3 ccm bleiben in dem Überführungsrohr zurück. Durch dieses Verfahren erlangt man die Sicherheit, dass sehr wenig von der jetzt im Pyknometer befindlichen Flüssigkeit der Luft ausgesetzt worden ist, und vor seiner Anwendung erwies es sich als unmöglich, übereinstimmende Resultate zu erhalten. Dann wird etwas von der Flüssigkeit aus dem graduierten Hals durch Einsenken eines mit der Saugpumpe verbundenen Kapillarrohres entfernt und das Innere des Halses getrocknet. Der Stopfen wird eingesetzt und das Kölbchen an seine Stelle im Thermostaten für die niedrigere Temperatur gebracht. Sobald die Meniskusablesung konstant geworden ist, wird das Kölbchen samt Inhalt gewogen, dann wird wie vorher mehr Flüssigkeit aus dem Hals entfernt und das Kölbchen in den Thermostaten für die höhere Temperatur gebracht, worauf ähnliche Beobachtungen angestellt werden. Diese Messungen geben das spezifische Volumen bei den beiden Temperaturen. Das Gemisch wird darauf auf die Refraktometertemperatur gebracht, indem man das Kölbchen in den ersten Thermostaten setzt, worauf dem Boden des Fläschchens drei aufeinander folgende Proben zur Bestimmung der Brechungsindices mit der Natrium- und den drei hauptsächlichsten Wasserstofflinien, entnommen werden. Zur Ausführung aller Beobachtungen an einem Gemisch von gegebener Zusammensetzung sind ungefähr 90 Minuten erforderlich.

Die „additiven Gesetze". Bezeichnungsweise.

Dampfdruck. Wenn die Dampfdrucke von Flüssigkeitspaaren gegen den molaren Anteil an einem der Bestandteile graphisch aufgetragen werden, werden drei Typen von Kurven erhalten. Der einfachste Typus besteht in einer geraden Linie, wie eine solche zu erwarten ist für den Fall, dass die Komponenten einander weder physikalisch noch chemisch beeinflussen, sich aber in allen Verhältnissen mischen. Ausser diesen Kurven finden sich solche, die gegen die Achse konvex, und solche, die gegen sie konkav sind. Erstere sind, wie man sich vorstellen kann, auf eine Verminderung der Anzahl der verdampfen-

den Moleküle infolge einer Vereinigung oder auf erhöhte Kohäsion zurückzuführen, letztere auf eine, möglicherweise durch Dissociation polymerisierter Moleküle verursachte, Erhöhung der Anzahl der verdampfenden Moleküle oder auf eine Verringerung der Kohäsion infolge der Vermischung[1]). Jedenfalls dient die Abweichung von der geraden Linie als wertvolles Kriterium bei der Klassifikation binärer Gemische, und es ist zu erwarten, dass sie, im Zusammenhang mit der Abweichung anderer Eigenschaften genommen, einiges Licht auf die Theorie werfen wird.

Wir werden die Abweichungen von dem einfachen additiven Gesetz betrachten.

$$p_c = xp_1 + (1-x)p_2.$$

Darin ist x die Anzahl Mole von A in einem Mol des Gemisches; p_1 und p_2 sind die Dampfdrucke von A, bzw. B in reinem Zustand.

$$\Delta p = p - p_c, \tag{1}$$

wo p der beobachte Gesamtdampfdruck ist. Unten sind für jedes Gemisch die aus den Messungen von Zawidzki berechneten Werte von Δp angegeben, und in jedem Falle sind dieselben zusammen mit den Abweichungen des spezifischen Volumens und der Brechung gegen den Gewichtsanteil des einen der Stoffe als Abszissen aufgetragen.

Spezifisches Volumen. Es seinen v_1 und v_2 die resp. spezi- Volumina der Stoffe A und B und v_c das berechnete spezifische Volumen des Gemisches und w_1 und w_2 die Gewichte der beiden Substanzen im Gemisch. Dann ist unter der Annahme, dass beim Vermischen keine Volumenänderung eintritt, das berechnete Gesamtvolumen:

$$V_c = w_1 v_1 + w_2 v_2 = (w_1 + w_2) v_c,$$

woraus:

$$v_c = z v_1 + (1-z) v_2,$$

wenn z das Gewicht von A in einem Gramm des Gemisches bedeutet.

Wenn v das beobachtete spezifische Volumen des Gemisches ist, so gibt:

$$\Delta v = v - v_c \tag{2}$$

die Abweichung des Volumens vom additiven Gesetz.

Brechungsindex. Die Theorie der Dispersion von Flüssigkeiten befindet sich noch nicht in einem befriedigenden Zustand. Der üblichste Ausdruck für die Refraktion $R = N/d = (n^2-1)/(n^2+2)d$, (Lorenz-Lorentz) ist theoretisch stark gestützt und bewahrt selbst für Zustandsänderungen eine ziemliche Konstanz. Die Plancksche Theorie gibt den gleichen Ausdruck unter der Annahme einer einzigen Absorptions-

[1]) Siehe Zawidzki, loc. cit. S. 157 ff., auch Ostwald, Allg. Chemie II, 617; Dolezalek, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 727 (1908).

bande für die Substanz, führt aber nicht zu einem einfachen Ausdruck für die Refraktion, wenn mehr als eine Absorptionsbande vorhanden ist[1]).

Das wohlbekannte additive Gesetz:

$$R_c = zR_1 + (1-z)R_2, \tag{3}$$

wo z das Gewicht von A pro Gramm Gemisch ist, ist von einer grossen Anzahl von Beobachtern experimentell untersucht worden, gewöhnlich ohne viel danach zu fragen, ob die untersuchten Flüssigkeiten den Dispersionsformeln folgten. Da indessen Abweichungen von (3) die Notwendigkeit und vielleicht die Richtung weiterer Untersuchungen, sowohl der Theorie der Dispersion, sowie der Dispersion von besondern Flüssigkeiten zu zeigen vermögen, so hat eine derartige Arbeit einen bestimmten Wert.

Die Abweichung der Refraktion ist:

$$\Delta R = R - R_c. \tag{4}$$

Wenn wir (3) mit d_c, der berechneten Dichte, multiplizieren, indem wir beachten, dass $R = \frac{N}{d}$ ist, so haben wir:

$$N_c = yN_1 + (1-y)N_2, \tag{5}$$

wo y das Volumen von A in 1 ccm Gemisch bedeutet.

Pulfrich gibt die empirische Gleichung:

$$\frac{N-N_c}{N} = \alpha\left(\frac{d-d_c}{d}\right) = \alpha c = \alpha\,\frac{v_c - v}{v_c} \tag{6}$$

$$\alpha = -\frac{\Delta N}{N} \Big/ \frac{\Delta v}{v_c}, \tag{7}$$

wo α als konstant und $N = (n^2-1)/(n^2+2)$ angenommen wird.

Gleichung (6) führt zu dem Ausdruck:

$$R\,\frac{1-\alpha c}{1-c} = R_c = zR_1 + (1-z)R_2,$$

welches die Pulfrichsche Modifikation des additiven Gesetzes ist[2]).

Wir haben auch aus (6):

$$\Delta R = (\alpha - 1)(v_c - v)N. \tag{8}$$

In den folgenden Tabellen sind die Werte von α aus (7) und diejenigen von ΔR aus (8) berechnet, ausgenommen in zwei Fällen, in denen, da Δv zu klein ist, ΔR aus (4) berechnet wurde.

---

[1]) Über die Dispersion von Flüssigkeiten siehe auch A. Trowbridge, Phys. Rev. **28**, 389 (1909).

[2]) Pulfrich, Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 561 (1889); siehe auch Winkelmann, Handb. **6**, 650.

Die Substanzen.

Die Substanzen Benzol, Äthylacetat, Äthyljodid, Tetrachlorkohlenstoff, Essigsäure, Chloroform, Aceton, Methylal und Schwefelkohlenstoff wurden in freigebigster Weise von der chemischen Abteilung der Clark-Universität zur Verfügung gestellt, und ich bin Herrn C. W. Bacon, einem „graduate-student" jener Abteilung, für die Reinigung der Stoffe zu Dank verpflichtet. Es war offenbar wichtig, die Substanzen in einem Zustand hochgradiger Reinheit zu erlangen. Das Reinigungsverfahren, das von Herrn Bacon eingeschlagen worden ist, wird bei jedem Stoff angegeben werden.

Resultate.

Für jedes Gemisch sind drei Tabellen angegeben. In der ersten Tabelle jeder Gruppe sind ausser den Gewichtsanteilen an einer der Substanzen der Reihe nach die Werte von v_{25}, $v_{35\cdot17}$ oder v_{50}, je nach dem besondern Fall, und n_C, n_D, n_F und $n_{G'}$ angegeben. Die zweite Tabelle enthält die Abweichungen des spezifischen Volumens Δv_{25}, $\Delta v_{35\cdot17}$ oder Δv_{50} und die Abweichung der Refraktion für die D-Linie ΔR_D, ausserdem die Konstanten a der Pulfrichschen Gleichung für jede der Wellenlängen. Die letzte Tabelle jeder Gruppe gibt den in Molen und den in Gewichten ausgedrückten Anteil an den Gemischen und die Gesamtdampfdrucke, wie sie von Zawidzki[1]) angegeben worden sind, und die Abweichungen Δp dieser Gesamtdrucke von dem einfachen Gesetz der Additivität. Schliesslich ist für jede Gruppe von Resultaten eine Figur gezeichnet worden, die die Abweichungen des Druckes, des spezifischen Volumens und der Refraktion, aufgetragen als Funktion der durch das Gewicht ausgedrückten Zusammensetzung des Gemisches, zeigt.

1. Schwefelkohlenstoff—Methylal.

Der Schwefelkohlenstoff wurde mit 5%iger Natronlauge gewaschen und 24 Stunden über Ätzkalk aufbewahrt. Während dieser Zeit wurde er ab und zu umgeschüttet. Er wurde dann in eine Flasche mit Quecksilber geschüttet und häufig umgeschüttelt, bis der unangenehme Geruch verschwunden war, vom Quecksilber abgegossen und destilliert. Die innerhalb 0·2° siedende Fraktion wurde gesammelt.

Das Methylal wurde mit $CaCl_2$ getrocknet und innerhalb eines kleinen Bruchteiles eines Grades überdestilliert. Die gewählte Probe ging innerhalb 0·2° über.

Die Verdampfungskorrektion für CS_2 ist $0{\cdot}018 \pm 0{\cdot}001$ g und für Methylal $0{\cdot}017 \pm 0{\cdot}001$ g. Die Gesamtmenge des Gemisches beträgt

[1]) Loc. cit.

etwa 15 g, so dass der Fehler in der Zusammensetzung nach dem Gewicht ungefähr $7 . 10^{-5}$ ausmacht.

Tabelle 2.

Schwefelkohlenstoff—Methylal.

Nr.	z(Gew.) CS_2	v_{25}	$v_{35\cdot17}$	n_C	n_D	n_F	$n_{G'}$
	0·00000	[1·17233]	1·19043	1·34850	1·35018	1·35425	1·35759
	0·00000	1·17214	1·19044	1·34845	1·35018	1·35420	1·35759
	0·00000	1·17216	1·19043	1·34916	1·35078	1·35489	1.35832
	Mittel:	1·17215	1·19043	1·34870	1·35038	1·35444	1·35783
1	0·12921	1·12932	1·14685	1·36939	1·37164	1·37730	1·38206
2	0·28682	1·07469	1·09108	1.39871	1·40178	1·40954	1·41639
3	0·38408	1·03949	1·05500*	1·41928	1·42294	1·43220	1·44037
4	0·43598	1·02031	1·03538	1·43107	1·43502	1·44524	1·45440
5	0·45630	1·01293	1·02807	1·43595	1·44005	1·45054	1·45986
6	0·53139	0·98458	0·99905	1·45459	1·45922	1·47115	1·48179
7	0·60034	0·95819	0·97243*	1·47286	1·47810	1·49146	1·50325
8	0·62226	0·94959	0·96319*	1·47937	1·48471	1·49857	1·51091
9	0·62380	0·94911	0·96265	1·47964	1·48497	1·49889	1·51123
10	0·65262	0·93797	0·95114*	1·48798	1·49357	1·50815	1·52061
11	0·75141	0·89891	0·91140	1·51859	1·52508	1·54205	—
12	0·86449	0·85309	0·86443	1·55901	1·56665	1·58690	1·60505
	1·00000	0·79620	0·80611				
	1·00000	0·79623	0·80611				
	1·00000	0·79621	0·80609				
	Mittel:	0·79621	0·80610	1·61440[1])	1·62357	1·64830	1·67073

Tabelle 3.

Schwefelkohlenstoff—Methylal.

Nr.	Δv_{25}	$\Delta v_{35\cdot17}$	ΔR_{D25}	α_C	α_D	α_F	$\alpha_{G'}$
1	0·00574	0·00607	0·00030	0·773	0·767	0·734	0·742
2	0·01036	0·01088	0·00091	0·650	0·638	0·630	0·566
3	0·01174	0·01219	0·00126	0·595	0·579	0·574	0·561
4	0·01203	0·01248	0·00136	0·576	0·565	0·545	0·503
5	0·01232	0·01301	0·00151	0·548	0·534	0·529	0·515
6	0·01220	0·01285	0·00166	0·519	0·503	0·492	0·472
7	0·01173	0·01273	0·00170	0·518	0·488	0·472	0·472
8	0·01138	0·01189	0·00161	0·463	0·444	0·425	0·410
9	0·01147	0·01196	0·00175	0·483	0·467	0·449	0·432
10	0·01116	0·01152	0·00179	0·469	0·448	0·424	0·475
11	0·00924	0·00976	0·00163	0·452	0·425	0·400	—
12	0·00594	0·00626	0·00143	0·293	0·261	0·221	0·204

[1]) Es war unmöglich, im Refraktometer genaue Ablesungen für CS_2 zu erhalten. Die Werte sind aus den Landolt-Börnsteinschen Tabellen abgeleitet.

Tabelle 4.

Schwefelkohlenstoff—Methylal (Zawidzki) 35.17°.

z (Gew.) CS_2	$p_{35\cdot17}$	Δp	zCS_2	$p_{35\cdot17}$	Δp
0·0000	587·7	0·0	0·6060	695·5	152·1
0·0496	613·3	29·2	0·6803	685·4	147·5
0·1044	638·9	58·9	0.7353	675·4	141·5
0·1651	660·1	84·5	0·7927	661·6	132·0
0·2719	686·0	118·2	0·8421	644·6	118·5
0·3480	696·7	134·5	0·8573	634·7	109·7
0·3904	700·4	141·2	0.9130	603·2	82·4
0.4542	703·2	148·7	0·9576	564·2	46·6
0·4942	701.4	149·8	1·0000	514·5	0·0
0·5377	700·3	152·0			

Bemerkungen zu Tabellen 2, 3 und 4. Dies war die zuerst abgeschlossene Gruppe von Beobachtungen, und da die Temperaturregulierung des Refraktometers noch nicht vervollkommnet worden war, variierten die Ablesungen für dieselben Proben um Beträge bis zu 2′, was ungefähr zwei Einheiten in der vierten Dezimalstelle des Brechungsindex entspricht. Da jede Bestimmung in der Tabelle das Mittel aus wenigstens drei Bestimmungen ist, ist der wahrscheinliche Fehler erheblich geringer. Das Sternchen (*) nach Bestimmungen des spezifischen Volumens bedeutet geringes Sieden im Pyknometer während der Messung bei der höhern Temperatur. Die Störung beeinflusste den Meniskus bis zu einem Teilstrich, wodurch eine Unsicherheit von 3 in 10^{-4} für die vier bezeichneten Resultate herbeigeführt wurde. Die andern Volumenfehler bestehen in den schon erwähnten Ablesefehlern von 2.10^{-5}. Der Fehler der Zusammensetzung, der 7.10^{-5} beträgt, bringt in den Werten von v eine Unsicherheit von 3.10^{-5} hervor.

Der Wert von α nimmt mit steigender Menge des vorhandenen CS_2 und mit abnehmender Wellenlänge ab.

Die Werte von $\Delta p_{35\cdot17}$, Δv_{25}, $\Delta v_{35\cdot17}$ und ΔR_{D25} sind in Fig. 2 graphisch dargestellt.

2. Schwefelkohlenstoff—Aceton.

Das zu diesen Versuchen benutzte CS_2 war dasselbe wie im letzten Fall. Das Aceton wurde mit 6% festem $KMnO_4$ vermischt, drei Stunden lang auf dem Wasserbade an einem Rückflusskühler gekocht, schnell abdestilliert, über frisch gekühltem K_2CO_3 getrocknet und auf die übliche Weise destilliert. Siedepunkt bei 56 bis 56·3°.

Verdampfungskorrektion für $CS_2 = 0{\cdot}018 \pm 0{\cdot}001$ g; für Aceton $0{\cdot}010 \pm 0{\cdot}001$ g. Der entsprechende wahrscheinliche Fehler der Zusammensetzung dem Gewicht nach ist 7.10^{-5}.

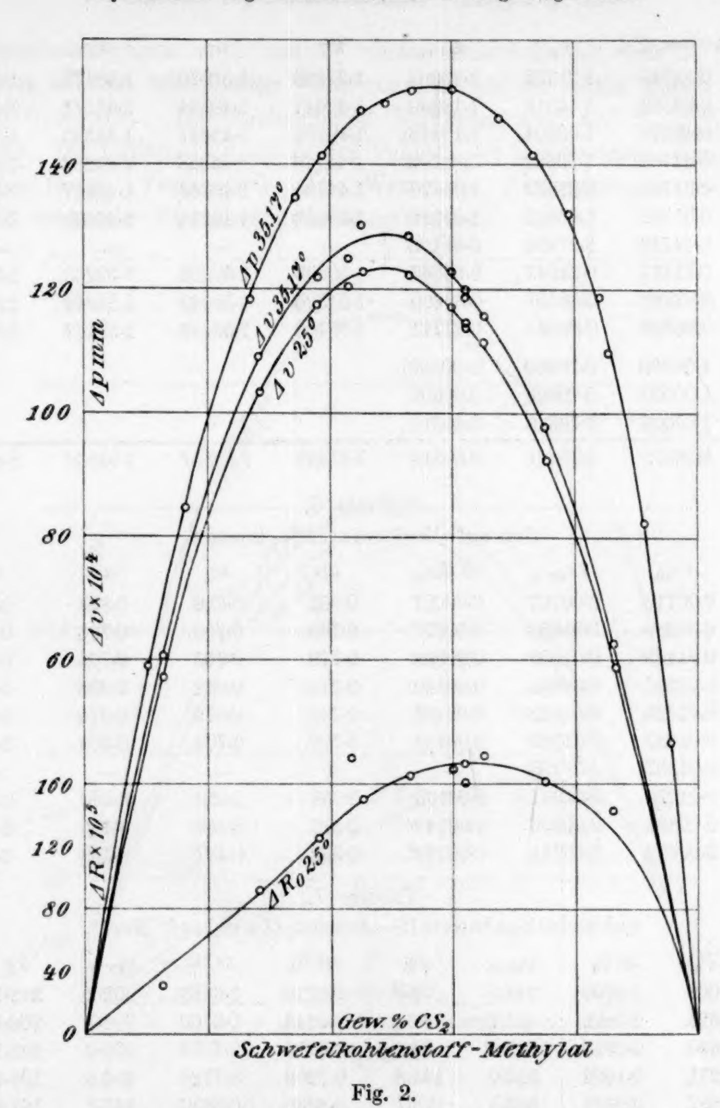


Fig. 2.

Tabelle 5.

Schwefelkohlenstoff—Aceton.

Nr.	z (Gew.) CS_2	v_{25}	$v_{35\cdot17}$	n_C	n_D	n_F	$n_{G'}$
	0·00000	[1·26913]	[1·28810]	1·35450	1·35636	1·36112	1·36509
	0·00000	1·26906	1·28824	1.35450	1·35636	1·36112	1·36509
	0·00000	1·26903	1·28821	1·35475	1·35662	1·36140	1·36540
	Mittel:	1·26905	1.28823	1·35458	1·35645	1·36121	1·36519

Nr.	z (Gew.) CS_2	v_{25}	$v_{35\cdot17}$	n_C	n_D	n_F	$n_{G'}$
1	0·13245	1.21357	1·23204	1·37333	1·37576	1.38177	1·38701
2	0·29326	1·14319	1·16040	1·40047	1·40364	1·41171	1·41887
3	0·40329	1·09304	1·10948	1·42182	1·42567	1·43533	1·44390
4	0·51761	1·03962	1.05502	1·44776	1·45253	1·46387	1·47471
5	0·51799	1·03937	1·05478	1·44794	1·45253	1·46417	1·47522
6	0·51902	1·03847	1·05389	1·44819	1·45271	1·46439	1·47471
7	0·64733	0·97694	0·99106	—	—	—	—
8	0·71137	0·94547	0·95867	1·50093	1·50692	1·52263	1·53661
9	0·83283	0·88407	0·89605	1·54325	1·55043	1·56942	1.58644
10	0.86892	0·86551	0.87711	1·55702	1·56465	1·58477	1·60291
	1·00000	0·79620	[0·80590]				
	1·00000	0·79623	0·80609				
	1·00000	0·79619	0·80611				
	Mittel:	0·79621	0·80610	1·61440	1·62357	1·64830	1·67073

Tabelle 6.

Schwefelkohlenstoff—Aceton.

Nr.	Δv_{25}	$\Delta v_{35\cdot17}$	$\Delta R_{D_{25}}$	α_C	α_D	α_F	$\alpha_{G'}$
1	0·00715	0·00767	0·00027	0·855	0·836	0·895	0·899
2	0·01280	0·01356	0·00077	0·762	0·755	0·766	0·747
3	0·01469	0·01559	0·00092	0·779	0·755	0·764	0·755
4	0·01531	0·01633	0·00140	0·710	0·662	0·698	0·626
5	0·01525	0·01628	0·00133	0·700	0·676	0·675	0·579
6	0·01483	0·01589	0·00118	0·720	0·705	0·700	0·696
7	0·01397	0·01493	—	—	—	—	—
8	0·01278	0·01341	0·00133	0·666	0·650	0·640	0·637
9	0·00881	0·00936	0·00141	0·516	0·497	0·485	0·479
10	0·00732	0·00781	0·00124	0·508	0·477	0·458	0·438

Tabelle 7.

Schwefelkohlenstoff—Aceton (Zawidzki) 35·17°.

xCS_2	zCS_2	$p_{35\cdot17}$	Δp	xCS_2	zCS_2	$p_{35\cdot17}$	Δp
0·0000	0·0000	343·8	0·0	0·5716	0·6363	652·2	212·1
0·0624	0·0802	441·7	87·4	0·6144	0·6760	653·7	206·4
0·0690	0·0885	449·6	94·2	0·6713	0·7278	655·0	198·1
0·1271	0·1602	510·0	144·8	0·7208	0·7720	654·6	189·4
0·1857	0·2323	553·8	178·7	0·8280	0·8630	645·1	161·8
0·2038	0·2511	564·9	186·8	0·9216	0·9391	612·2	113·1
0·2815	0·3392	600·7	209·5	0·9378	0·9520	598·4	96·6
0·3526	0·4165	622·8	219·6	0·9584	0·9679	578·1	72·8
0·4100	0·4766	634·6	221·7	0·9692	0·9764	564·0	56·9
0·4502	0·5176	641·2	221·5	1·0000	1·0000	512·3	0·0
0·4953	0·5625	646·1	218·9	—	—	—	—

Bemerkungen zu den Tabellen 5, 6 und 7. Wegen der Unsicherheit der Verdampfungskorrektion bis zu 0·001 g unterliegen die

Zusammensetzungen x (5 und 6) wieder einem Fehler von $7 . 10^{-5}$, welcher bei den berechneten Volumina und bei Δv einen Fehler von $3 . 10^{-5}$ bewirkt. Die beobachteten Volumina sind auf $2 . 10^{-5}$ gemessen. Die Indices sind bis zu den Fehlern des Instrumentes gemessen worden (siehe „Verfahren"). Die Werte der Abweichungen sind in Fig. 3 gegen die Gewichtsanteile aufgetragen.

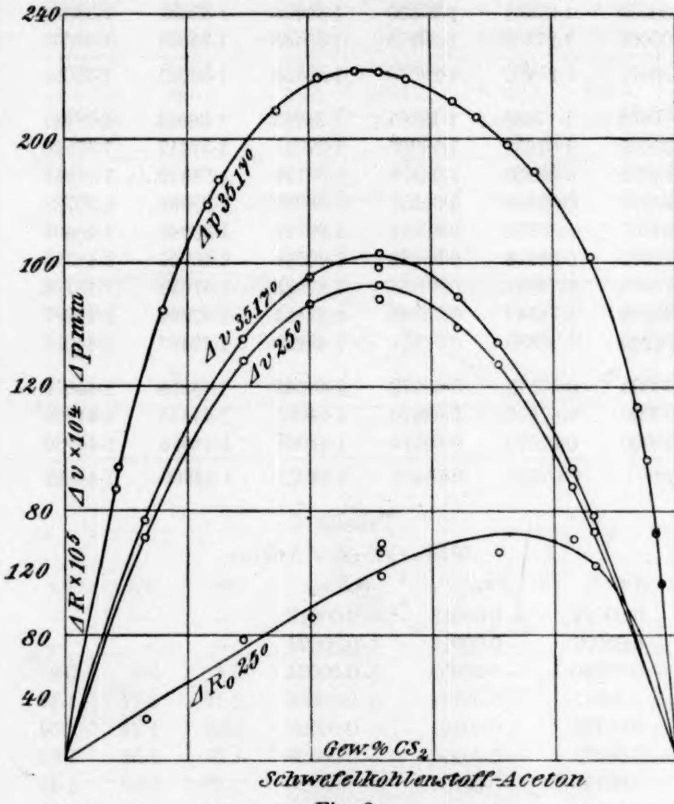


Fig. 3.

3. Chloroform—Aceton.

Das Aceton wurde wie im vorhergehenden Fall gereinigt. Das Chloroform wurde mit 5 %iger Natronlauge geschüttelt, getrennt und dreimal mit destilliertem Wasser geschüttelt. Es wurde darauf 24 Stunden über $CaCl_2$ getrocknet, filtriert und destilliert. Das Destillat roch stark nach Phosphin und gab auch die Chlorreaktion. Das ganze Material wurde dann mit $NaOH$ geschüttelt, mit Wasser gewaschen und wie vorher getrocknet. Es gab keine Chlorreaktion und wurde nach der Filtration

ohne weitere Destillation verwendet. Siedepunkt 61·2°. Verdampfungskorrektionen: Chloroform 0·015 ± 0·001 g; Aceton 0·010 ± 0·001 g.

Tabelle 8.

Chloroform—Aceton.

Nr.	$z\,Chl$	v_{25}	$v_{25 \cdot 17}$	n_C	n_D	n_F	$n_{G'}$
	0·00000	1·27403	1·29334	1·35436	1·35620	1·36096	1·36495
	0·00000	1·27401	1·29330	1·35436	1·35621	1·36087	1·36483
	0·00000	1·27402	1·29325	1·35436	1·35621	1·36091	1·36474
	Mittel:	1·27402	1·29330	1·35435	1·35621	1·36091	1·36484
1	0·16664	1·17445	1·19201	1·36261	1·36454	1·36941	1·37344
2	0·33039	1·07637	1·09208	1·37211	1·37417	1·37920	1·38334
3	0·45832	0·99950	1·01378	1·38122	1·38332	1·38848	1·39275
4	0·56298	0·93643	0·94957	1·38982	1·39196	1·39728	1·40171
5	0·64507	0·88682	0·89911	1·39721	1·39943	1·40494	1·40949
6	0·72276	0·83976	0·85122	1·40531	1·40757	1·41319	1·41790
7	0·79884	0·79411	0·80483	1·41385	1·41618	1·42196	1·42676
8	0·88409	0·74349	0·75348	1·42451	1·42692	1·43287	1·43784
9	0·94292	0·70889	0·71837	1·43237	1·43487	1·44097	1·44605
	1·00000	0·67573	0·68472	1·44042	1·44296	1·44919	1·45444
	1·00000	0·67570	0·68470	1·44063	1·44316	1·44939	1·45460
	1·00000	0·67570	0·68474	1·44064	1·44316	1·44939	1·45462
	Mittel:	0·67571	0·68472	1·44057	1·44309	1·44932	1·45455

Tabelle 9.

Chloroform—Aceton.

Nr.	Δv_{25}	$\Delta v_{25 \cdot 17}$	$\Delta R_{D_{25}}$	α_C	α_D	α_F	$\alpha_{G'}$
1	+ 0·00013	+ 0·00013	+ 0·00017	—	—	—	—
2	+ 0·00002	— 0·00015	+ 0·00022	—	—	—	—
3	— 0·00030	— 0·00059	+ 0·00034	5·4	5·8	5·8	5·4
4	— 0·00075	— 0·00111	+ 0·00038	3·13	3·17	3·18	3·12
5	— 0·00125	— 0·00161	+ 0·00028	1·89	1·94	2·04	2·02
6	— 0·00183	— 0·00222	+ 0·00026	1·57	1·58	1·62	1·64
7	— 0·00195	— 0·00231	+ 0·00020	1·39	1·42	1·45	1·44
8	— 0·00157	— 0·00178	+ 0·00017	1·42	1·42	1·45	1·44
9	— 0·00097	— 0·00107	+ 0·00009	1·29	1·36	1·38	1·36

Bemerkungen zu Tabellen 8, 9 und 10. Die Ermittlung dieser Resultate war mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Das Aceton absorbierte offenbar jedesmal bei der Öffnung der Flasche Feuchtigkeit aus der Luft. Die Beobachtungen wurden dreimal wiederholt, bevor befriedigende Resultate erzielt werden konnten. Die angegebenen Resultate entstammen der letzten Gruppe. Sie allein wurden beibehalten, da sie mit Aceton ausgeführt worden sind, das in mehrern kleinen Flaschen aufbewahrt wurde und auch weil sorgfältig darauf geachtet

Tabelle 10.

Chloroform—Aceton (Zawidzki) 35·17°.

x Chl	*z Chl*	$p_{35\cdot17}$	Δp	*x Chl*	*z Chl*	$p_{35\cdot17}$	Δp
0·0000	0·0000	344·5	— 0·0	0·4934	0·6672	255·5	— 63·6
0·0595	0·1152	332·2	— 9·2	0·5083	0·6802	252·9	— 65·5
0·1217	0·2218	319·9	— 18·4	0·5135	0·6847	252·7	— 65·4
0·1835	0·3162	307·6	— 27·5	0·5523	0·7174	250·1	— 66·0
0·2630	0·4234	291·0	— 40·0	0·5812	0·7407	248·4	— 66·2
0·2897	0·4563	285·9	— 43·7	0·6622	0·8014	249·0	— 61·5
0·3613	0·5379	272·9	— 53·0	0·8022	0·8930	262·2	— 41·0
0·4008	0·5792	267·1	— 56·8	0·9177	0·9583	279·8	— 17·6
0·4240	0·6023	263·1	— 59·6	1·0000	1·0000	293·1	— 0·0

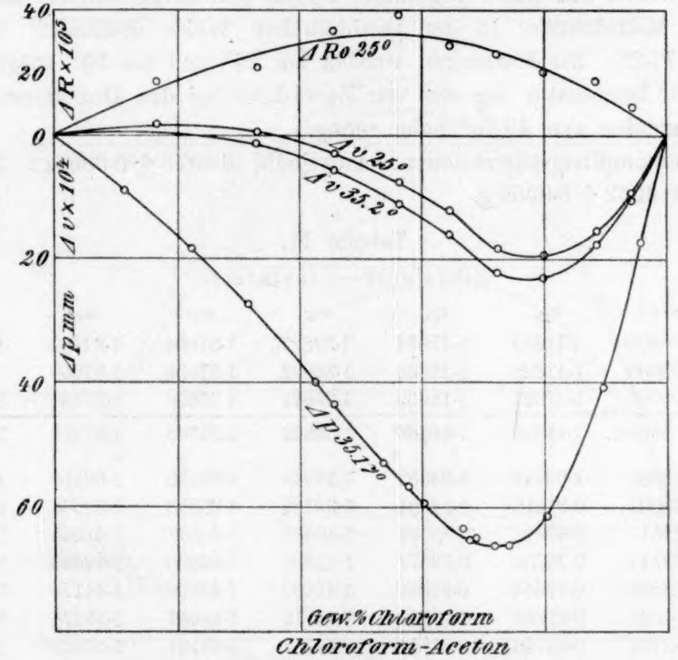


Fig. 4.

worden war, die Flüssigkeiten gründlich durchzumischen. Diese Massregeln scheinen von den Resultaten alle Unregelmässigkeiten, die grösser sind als die gewöhnlichen Versuchsfehler, gänzlich ferngehalten zu haben. Der Fehler von 0·001 g bei der Verdampfungskorrektion bewirkt einen Fehler von $3 \cdot 10^{-5}$ bei z, da die hergestellte Menge des Gemisches in keinem Falle kleiner war als 30 g. Das bedeutet einen Fehler, der reichlich unterhalb der Beobachtungsfehler von Δv und ΔR liegt. Die Fehler von n_D sind ungefähr so gross, wie früher, aber die

Übereinstimmung für Unterschiede der Indices für die verschiedenen Wellenlängen in jedem gegebenen Falle war ausgezeichnet, da sie selten mehr als 3 oder 4.10^{-5} betrugen. Die Abweichungen für diesen Fall sind in Fig. 4 dargestellt.

4. Äthyljodid—Äthylacetat.

Das Äthyljodid wurde zur Entfernung von Alkohol mit Wasser gewaschen, über $CaCl_2$ und molekularem Silber getrocknet, filtriert und in der üblichen Weise destilliert. Es wurde in einer schwarzen Flasche, die etwas Silber enthielt, aufbewahrt. Siedepunkt 72·2°. Das Äthylacetat wurde mit frisch geglühtem K_2CO_3 getrocknet, filtriert und mit einem Mikrobrenner in der gewöhnlichen Weise destilliert. Siedepunkt 77·2°. Die Messungen wurden bei 25° und bei 50° ausgeführt. Letztere Temperatur lag der von Zawidzki bei den Druckmessungen angewendeten von 49·99° nahe genug.

Verdampfungskorrektionen: Äthyljodid 0·0075 ± 0·0005 g; Äthylacetat 0·0042 ± 0·0005 g.

Tabelle 11.

Äthyljodid—Äthylacetat.

Nr.	x-Jod	v_{25}	v_{50}	n_C	n_D	n_F	$n_{G'}$
	0·00000	1·11838	1·15874	1·36821	1·37004	1·37452	1·37822
	0·00000	1·11829	1·15866	1·36822	1·37006	1·37458	—
	0·00000	1·11821	1·15859	1·36822	1·37006	1·37456	1·37831
	Mittel:	1·11829	1·15866	1·36822	1·37005	1·37455	1·37826
1	0·19082	1·00742	1·04358	1·37943	1·38150	1·38657	1·39077
2	0·35007	0·91416	0·94654	1·39162	1·39393	1·39964	1·40438
3	0·49517	0·82845	0·85737	1·40563	1·40822	1·41465	1·42004
4	0·59741	0·76738	0·79377	1·41808	1·42090	1·42800	1·43394
5	0·68529	0·71454	0·73880	1·43092	1·43402	1·44176	1·44833
6	0·74566	0·67763	0·70040	1·44119	1·44447	1·45274	1·45977
7	0·82792	0·62746	0·64814	1·45757	1·46121	1·47032	1·47811
8	0·89093	0·58845	0·60749	1·47253	1·47646	1·48639	1·49489
9	0·94970	0·55183	0·56927	1·48898	1·49318	1·50398	1·51323
	1·00000	0·52008	0·53619	1·50535	1·50992	1·52159	1·53163
	1·00000	0·52005	0·53623	1·50534	1·50992	1·52158	1·53160
	1·00000	0·52006	0·53623	1·50533	1·50992	1·52158	1·53157
	Mittel:	0·52007	0·53622	1·50534	1·50992	1·52158	1·53160

Bemerkungen zu den Tabellen 11, 12 und 13. Die sehr grosse Abneigung von Äthyljodid und Äthylacetat, sich zu vermischen, ist bemerkenswert.

Tabelle 12.

Äthyljodid-Äthylacetat.

Nr.	Δv_{25}	Δv_{50}	$\Delta R_{D.25}$	α_C	α_D	α_F	$\alpha_{G'}$
1	+ 0·00328	+ 0·00369	− 0·00020	1·266	1·263	1·294	1·330
2	+ 0·00529	+ 0·00577	− 0·00022	1·174	1·175	1·196	1·213
3	+ 0·00638	+ 0·00692	− 0·00025	1·152	1·156	1·177	1·197
4	+ 0·00647	+ 0·00697	− 0·00020	1·113	1·120	1·132	1·154
5	+ 0·00620	+ 0·00669	− 0·00010	1·065	1·065	1·081	1·091
6	+ 0·00540	+ 0·00587	− 0·00014	1·096	1·102	1·118	1·131
7	+ 0·00444	+ 0·00481	− 0·00005	0·993	1·041	1·060	1·070
8	+ 0·00313	+ 0·00337	− 0·00004	1·049	1·047	1·054	1·060
9	+ 0·00167	+ 0·00174	− 0·00000	0·970	1·000	1·007	1·010

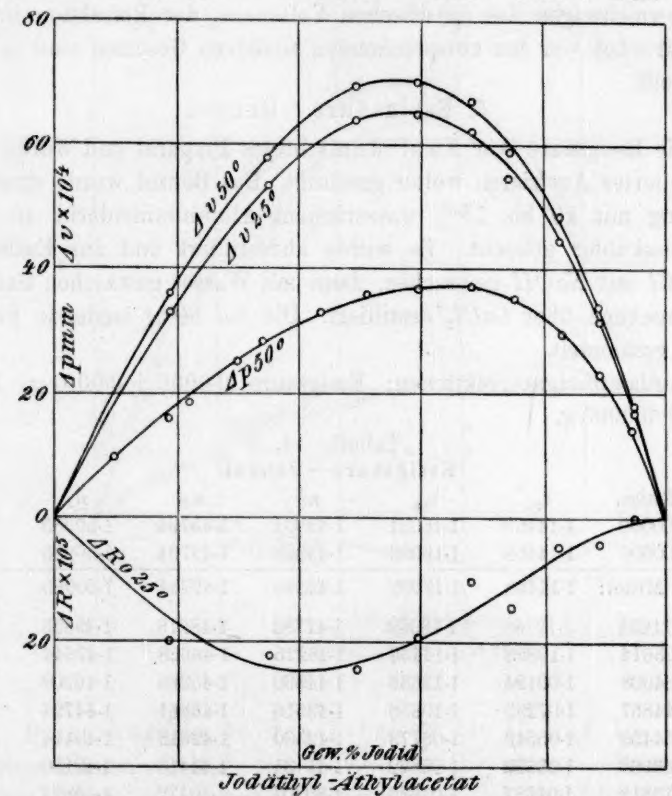


Fig. 5.

Die geringste Menge irgend eines der Gemische betrug 30 g. Der Fehler der Verdampfungskorrektion von $5 \cdot 10^{-4}$ g bedeutet einen Fehler in der Zusammensetzung, der geringer ist als $2 \cdot 10^{-5}$. Dieser kann bei der Berechnung von Δv und ΔR vernachlässigt werden. Die im

Tabelle 13.

Äthyljodid—Äthylacetat (Zawidzki) 49·99°.

x-Jod.	z-Jod.	$p_{49·99}$	Δp	x-Jod.	z-Jod.	$p_{49·99}$	Δp
0·0000	0·0000	280·4	0·0	0·4588	0·6001	350·7	36·8
0·0590	0·0999	294·3	+ 9·6	0·5486	0·6827	357·4	37·0
0·1148	0·1867	304·7	15·9	0·6340	0·7541	361·7	35·0
0·1376	0·2202	308·7	18·3	0·7388	0·8335	363·5	29·2
0·1946	0·2996	319·5	24·9	0·8253	0·8932	363·5	22·9
0·2288	0·3443	352·2	28·1	0·9098	0·9470	360·7	13·9
0·3057	0·4380	335·4	32·7	1·0000	1·0000	353·4	0·0
0·3745	0·5158	343·4	35·7				

vorigen Fall gemachten Bemerkungen über die Indices gelten hier auch. Die Abweichungen des spezifischen Volumens, der Refraktion und des Dampfdruckes von den entsprechenden additiven Gesetzen sind in Fig. 5 dargestellt.

5. Essigsäure—Benzol.

Die Essigsäure war Kahlbaums bestes Präparat und wurde durch fraktioniertes Ausfrieren weiter gereinigt. Das Benzol wurde drei Stunden lang mit 10 bis 15% wasserfreiem Aluminiumchlorid an einem Rückflusskühler gekocht. Es wurde abdestilliert und zur Entfernung von HCl mit $NaOH$ gewaschen, dann mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen über $CaCl_2$ destilliert. Die bei 80·5° siedende Fraktion wurde gesammelt.

Verdampfungskorrektionen: Essigsäure 0·0006 ± 0·0001 g; Benzol 0·005 ± 0·0005 g.

Tabelle 14.

Essigsäure—Benzol.

Nr.	z-Essigs.	v_{25}	v_{50}	n_C	n_D	n_F	$n_{G'}$
	0·00000	1·14459	1·18091	1·49331	1·49794	1·50985	1·52019
	0·00000	1·14458	1·18093	1·49328	1·49794	1·50985	1·52012
	Mittel:	1·14458	1·18092	1·49329	1·49794	1·50985	1·52015
1	0·11634	1·12768	1·16362	1·47782	1·48218	1·49323	1·50276
2	0·23614	1·10923	1·14433	1·46225	1·46628	1·47644	1·48517
3	0·34008	1·09194	1·12633	1·44890	1·45265	1·46208	1·47020
4	0·44857	1·07299	1·10638	1·43516	1·43861	1·44724	1·45460
5	0·54459	1·05549	1·08773	1·42300	1·42618	1·43414	1·44086
6	0·63968	1·03692	1·06822	1·41131	1·41418	1·42150	1·42765
7	0·73819	1·01687	1·04693	1·39907	1·40172	1·40827	1·41375
8	0·82321	0·99858	1·02776	1·38875	1·39119	1·39712	1·40206
9	0·91338	0·97830	1·00627	1·37803	1·38023	1·38552	1·38983
	1·00000	0·95797	0·98468	1·36779	1·36977	1·37440	1·37819
	1·00000	0·95799	0·98460	1·36774	1·36974	1·37443	1·37818
	1·00000	0·95789	0·98461	1·36783	1·36977	1·37444	1·37816
	Mittel:	0·95795	0·98463	1·36779	1·36976	1·37442	1·37818

Tabelle 15.

Essigsäure—Benzol.

Nr.	Δv_{25}	Δv_{50}	ΔR_{D25}	α_C	α_D	α_F	$\alpha_{G'}$
1	0·00481	0·00554	— 0·000041	1·043	1·030	1·030	1·030
2	0·00872	0·00976	— 0·000012	1·010	1·005	1·011	1·014
3	0·01082	0·01217	— 0·000082	1·032	1·028	1·029	1·019
4	0·01212	0·01351	— 0·000115	1·037	1·036	1·041	1·042
5	0·01255	0·01370	— 0·000157	1·048	1·049	1·050	1·053
6	0·01172	0·01286	— 0·000184	1·051	1·063	1·058	1·054
7	0·01006	0·01091	— 0·000229	1·088	1·093	1·100	1·102
8	0·00764	0·00843	— 0·000216	1·117	1·119	1·130	1·127
9	0·00419	0·00464	— 0·000118	1·114	1·121	1·126	1·195

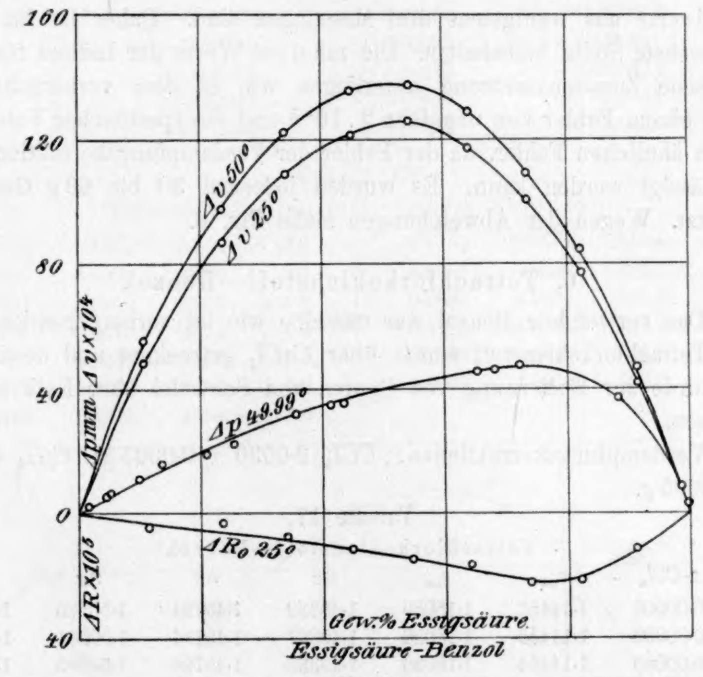


Fig. 6.

Bemerkungen zu den Tabellen 14, 15 und 16. Die spezifischen Volumina und die Indices der Essigsäure—Benzolgemische waren wegen des geringen Dampfdruckes der Essigsäure unter allen Messungen die leichtesten. Die Ablesungen für die Indices waren besonders scharf und konstant, so dass aufeinander folgende Ablesungen für ein Gemisch innerhalb der Fehler des Instrumentes, nämlich auf 0·5′ oder 5.10^{-5} übereinstimmten, und der wahrscheinliche Fehler der in den Tabellen angeführten Messungen ist noch geringer, da sie alle

Tabelle 16.

Essigsäure—Benzol (Zawidzki) 49·99°.

x-Essigs.	z-Essigs.	$p_{49\cdot99}$	Δp	x-Essigs.	z-Essigs.	$p_{49\cdot99}$	Δp
0·0000	0·0000	267·1	0·0	0·3493	0·4136	228·0	34·8
0·0160	0·0170	265·9	+ 2·2	0·3696	0·4365	224·3	35·4
0·0364	0·0413	265·2	5·8	0·5834	0.6530	189·5	45·8
0·0439	0·0504	264·4	6·6	0·6125	0·6801	184·0	46·5
0·0835	0·0996	261·1	11·7	0·6604	0·7242	175·3	48·0
0·1138	0·1377	259·0	16·0	0·8435	0·8809	126·0	37·4
0·1714	0·2088	250·2	19·4	0·9797	0·9851	68·0	8·3
0·2089	0·2535	245·2	22·3	0·9931	0·9949	59·2	2·4
0·2979	0·3566	236·0	32·0	1·0000	1·0000	55·4	0·0

Mittelwerte aus wenigstens drei Messungen sind. Daher ist für ΔR_D die sechste Stelle beibehalten. Die relativen Werte der Indices für eine gegebene Zusammensetzung unterliegen wie in dem vorhergehenden Falle einem Fehler von ungefähr $2 . 10^{-5}$ und die spezifischen Volumina einem ähnlichen Fehler, da der Fehler der Verdampfungskorrektion vernachlässigt werden kann. Es wurden jedesmal 30 bis 60 g Gemisch benutzt. Wegen der Abweichungen siehe Fig. 6.

6. Tetrachlorkohlenstoff—Benzol.

Das verwendete Benzol war dasselbe wie im vorhergehenden Fall. Der Tetrachlorkohlenstoff wurde über $CaCl_2$ getrocknet und destilliert. Er wurde zur Entfernung von Spuren von Schwefel über Kalk stehen gelassen.

Verdampfungskorrektionen: CCl_4 0·0090 ± 0·0005 g; C_6H_6 0·005 ± 0·0005 g.

Tabelle 17.

Tetrachlorkohlenstoff—Benzol.

Nr.	z-CCl_4	v_{25}	v_{50}	n_C	n_D	n_F	$n_{G'}$
	0·00000	1·14451	1·18089	1·49332	1·49794	1·50985	1·52016
	0·00000	1·14455	1·18090	1·49327	1·49794	1·50981	1·52011
	0·00000	1·14454	1·18093	1·49330	1·49794	1·50985	1·52014
	Mittel:	1·14453	1·18091	1·49330	1·49794	1·50984	1·52014
1	0·16873	1·05794	1·09171	1·48973	1·49420	1·50562	1·51547
2	0·31954	0·98046	1·01198	1·48602	1·49030	1·50120	1·51058
3	0·43419	0·92179	0·95150	1·48261	1·48674	1·49718	1·50613
4	0·55495	0·85969	0·88749	1·47843	1·48232	1·49223	1·50070
5	0·64704	0·81251	0·83881	1·47476	1·47849	1·48788	1·49592
6	0·71042	0·77966	0·80492	1·47197	1·47555	1·48461	1·49231
7	0·79671	0·73562	0·75943	1·46775	1·47109	1·47954	1·48668
8	0·87639	0·69470	0·71713	1·46320	1·46629	1·47409	1·48069
9	0·93504	0·66449	0·68589	1·45941	1·46230	1·46961	1·47576

Nr.	z-CCl_4	v_{25}	v_{50}	n_C	n_D	n_F	$n_{G'}$
	1·00000	0·63110	0·65131	1·45465	1·45733	1·46401	1·46953
	1·00000	0·63109	0·65133	1·45460	1·45731	1·46397	1·46952
	1·00000	0·63107	0·65133	1·45467	1·45733	1·46403	1·46958
Mittel:		0·63109	0·65132	1·45464	1·45732	1·46400	1·46954

Tabelle 18.

Tetrachlorkohlenstoff—Benzol.

Nr.	Δv_{25}	Δv_{50}	ΔR_{D25}
1	+ 0·00004	+ 0·00016	+ 0·000225
2	— 0·00001	+ 0·00030	+ 0·000398
3	+ 0·00019	+ 0·00054	+ 0·000523
4	+ 0·00010	+ 0·00047	+ 0·000497
5	+ 0·00020	+ 0·00056	+ 0·000518
6	— 0·00010	+ 0·00023	+ 0·000491
7	+ 0·00016	+ 0·00045	+ 0·000438
8	+ 0·00013	+ 0·00034	+ 0·000318
9	+ 0·00004	+ 0·00017	+ 0·000179

Tabelle 19.

Tetrachlorkohlenstoff—Benzol (Zawidzki).

x-CCl_4	z-CCl_4	$p_{49·99}$	Δp	x-CCl_4	z-CCl_4	$p_{49·99}$	Δp
0·0000	0·0000	268·0	0·0	0·3953	0·5630	294·5	10·7
0·0507	0·0952	271·8	+ 1·8	0·5587	0·7138	301·0	10·7
0·1170	0·2070	277·6	4·9	0·6755	0·8041	305·2	10·2
0·1758	0·2959	281·5	6·5	0·7652	0·8653	306·8	8·2
0·2515	0·3983	285·4	7·3	1·0000	1·0000	308·0	0·0
0·2947	0·4515	288·3	8·5				

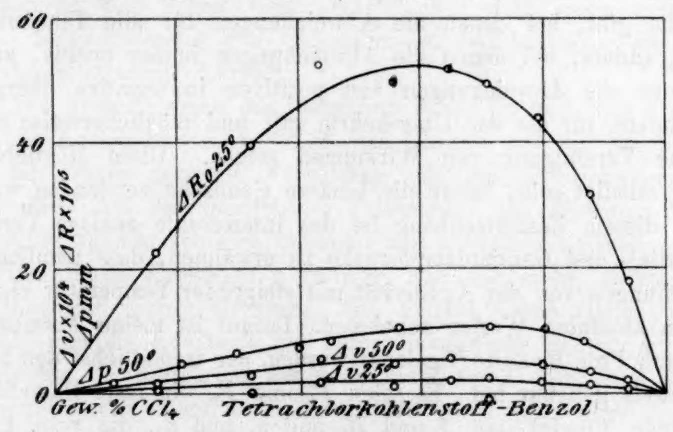


Fig. 7.

Bemerkungen zu den Tabellen 17, 18, und 19. Wegen der sehr geringen Werte von Δv für diesen Fall sind die Werte von α

nicht berechnet worden. Die Grösse der Fehler ist in allen Beziehungen gleich derjenigen des vorhergehenden Falles. Die graphische Darstellung der Abweichungen findet sich in Fig. 7.

Allgemeine Erörterung. Zusammenfassung.

Aus der Betrachtung der Tabellen und Figuren ergibt sich für die untersuchten Fälle und in dem gegebenen Temperaturintervall:

1. Die Abweichungen der spezifischen Volumina von der Additivität nehmen mit steigender Temperatur an absolutem Wert zu.

Eine mögliche Ausnahme zu dieser Schlussfolgerung findet sich im Falle des Chloroform—Acetongemisches, das für einen kleinen Teil der Kurve eine mit zunehmender Temperatur abnehmende Abweichung zu zeigen scheint. Dies ist das einzige Gemisch der vorliegenden Reihe, das eine systematische negative Abweichung zeigt, und das einzige, bei dem der Temperaturkoeffizient der Abweichung negativ ist. Im Zusammenhang mit diesem Fall ist die grosse, beim Vermischen auftretende Wärmeentwicklung von Interesse, die für die hier betrachteten Gemische ebenfalls eine Ausnahme bildet. Tetrachlorkohlenstoff-Benzol zeigt nach Brown[1]) bei 20° eine kleine negative Abweichung. Die hier angeführten Messungen ergeben eine geringe positive Abweichung bei 25° und eine grössere bei 50°. Die Resultate für diese zwei Gemische lassen ein weiteres Studium wünschenswert erscheinen, um die Natur des Temperaturkoeffizienten der Abweichung des spezifischen Volumens vollständiger zu zeigen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass es Gemische gibt, bei denen die Abweichungen für alle Temperaturen negativ, andere, bei denen die Abweichungen immer positiv, andere, bei denen die Abweichungen von positiven in negative übergehen, noch andere, für die das Umgekehrte gilt und möglicherweise einige, die eine Vereinigung von Wirkungen zeigen. Diese Möglichkeiten müssen erledigt sein, bevor die binären Gemische verstanden werden.

In diesem Zusammenhang ist das interessante analoge Verhalten der Partial- und Gesamtdampfdrucke zu erwähnen, dass nämlich ihre Abweichungen von der Additivität mit steigender Temperatur ebenfalls in ihren absoluten Werten zunehmen. Darauf ist meine Aufmerksamkeit durch Prof. Rosanoff gelenkt worden, der freundlichst den folgenden Beweis geliefert hat. Es seien P_1 und P_2, die resp. Dampfdrucke der reinen Flüssigkeiten A und B, und p_1 und p_2, die resp. Partialdampfdrucke von A und B in dem Gemisch A-B. Ferner seien p_1' und p_2' die resp. Partialdrucke, die unter der Annahme des einfachen

[1]) Trans. Chem. Soc. **39**, 202 (1881).

additiven Verhaltens berechnet sind, also $p_1' = P_1 x$ und $p_2' = P_2(1-x)$, Wir haben:

$$p_1 = P_1 f(x),$$

daher:

$$p_1 - p_1' = P_1 \{f(x) - x\} = P_1 \varphi(x).$$

Rosanoff und Easley[1]) haben gezeigt, dass $f(x)$ und daher auch $\varphi(x)$ von der Temperatur praktisch unabhängig ist. Demnach ist, wo dies gilt, für einen beliebig gegebenen Wert von x die Abweichung des Partialdampfdruckes p_1 von dem additiven Verhalten:

$$\varDelta p_1 = p_1 - p_1' = k P_1,$$

wo k eine Konstante darstellt. Da P_1 mit der Temperatur zunimmt, so muss auch der absolute Wert von $\varDelta p_1$ mit der Temperatur wachsen. Ähnliches gilt für $\varDelta p_2 = p_2 - p_2'$; und daher muss auch der absolute Wert der Abweichung des Gesamtdampfdruckes $\varDelta p = \varDelta p_1 + \varDelta p_2$ mit der Temperatur zunehmen. Das analoge Verhalten der Abweichungen des spezifischen Volumens bei diesen Gemischen ist auffallend und bedeutungsvoll.

2. Die Abweichung des spezifischen Volumens hat das gleiche Vorzeichen, wie diejenige des Dampfdruckes bei der gleichen Temperatur.

Diese Schlussfolgerung zusammen mit 1. legt die Möglichkeit nahe, dass die Dampfdruckabweichung ihr Vorzeichen ändern kann, wenn die Temperatur geändert wird, und auch, dass (nach den Dampfdruck- und Volumenkurven von Chloroform—Aceton zu urteilen), Kurven vom gemischten Typus, zum Teil positiv, zum Teil negativ, existieren können. Diese Kurven sind schon vorausgesagt, aber noch nicht gefunden werden. Möglicherweise gibt Chloroform-Aceton bei einer niedrigen Temperatur eine solche Kurve[2]).

3. Die Abweichungen der Refraktion haben im Falle von CS_2-Methylal, CS_2-Aceton und CCl_4—C_6H_6 das gleiche und in den andern Fällen das entgegengesetzte Vorzeichen wie die Abweichungen des Dampfdruckes und des spezifischen Volumens. Die absoluten Werte der Abweichungen zeigen eine Zunahme mit abnehmender Wellenlänge. Die Pulfrichsche Konstante α variiert, wie man sieht, in manchen Fällen innerhalb weiter Grenzen. Die Pulfrichsche Gleichung ist empirisch, und die Konstante hat keine theoretische Bedeutung. Der Ausdruck für die Refraktion hat noch nicht seine endgültige Gestalt angenommen (siehe oben), und solange wir nicht mehr über die Dispersion reiner Flüssigkeiten wissen, scheint es sehr schwierig, die Ab-

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Siehe Zawidzki, Zeitschr. f. physik. Chemie **69**, 630 (1909).

weichungen der Refraktion ΔR, mit den Abweichungen der Dichte und des Dampfdruckes in Beziehung zu setzen. Die Werte von ΔR sind deshalb nur für eine Wellenlänge, diejenige des Natriums, hier angegeben. Wegen der ausgezeichneten Gleichförmigkeit, welche die Differenzen der Indices für verschiedene Wellenlängen zeigen, sind die Indices für alle Wellenlängen angeführt, in der Hoffnung, dass sie für weitere Berechnungen nützlich sein können. Eine ausgedehntere Kenntnis der Dispersion binärer Gemische kann von dem Studium ihrer Absorptionsbanden im Ultraviolett und im Infrarot erwartet werden.

Es ist die Absicht des Verfassers, diese Resultate noch durch solche für andere Gemische zu erweitern, durch welche die binären Systeme $A—B$, $B—C$, $A—C$ dem Studium zugeführt werden. Dadurch soll die Frage entschieden werden, ob die Abweichungen von Gemisch zu Gemisch additiv sind, oder ob sie von der spezifischen Wirkung zweier gegebener Flüssigkeiten aufeinander abhängen.

Die vorliegenden Resultate sind vom Standpunkte der Dolezalekschen[1]) Theorie aus betrachtet worden, die alle Abweichungen durch die Annahme von Dissociation polymerisierter Moleküle oder von Verbindung der beiden Komponenten zu erklären sucht, die also die Frage auf eine chemische Grundlage stellt. Die Ergebnisse dieser Berechnungen werden in einer spätern Abhandlung veröffentlicht werden.

Die hier mitgeteilten Messungen sind im Sommer und Herbst 1908 ausgeführt worden.

---

[1]) Loc. cit.

Clark College, Worcester, Mass.
März 1910.

Über den Einfluss der Komplexbildung auf Raumerfüllung und Lichtbrechung gelöster Körper.

Von

E. Rimbach und R. Wintgen.

(Eingegangen am 3. 6. 10.)

Zum Nachweis einer in wässerigen Lösungen zwischen zwei Substanzen eintretenden Komplexbildung hat man eine Reihe von Eigenschaften solcher Lösungen, Gefrierpunktserniedrigung, Dampfspannung, Löslichkeit, Leitfähigkeit, Ionenüberführung, Lichtdrehung usw. heranziehen können. Misst man den Wert einer dieser Eigenschaften an der Lösung je einer der Substanzen und weiter an einer aus beiden Lösungen hergestellten Mischung, so wird der in der Mischung gefundene Wert sich additiv aus den Einzelwerten zusammensetzen, falls beim Mischen eine Änderung im Molekularzustand der gelösten Substanzen nicht eingetreten ist. Am zweckmässigsten für ein solches Verfahren ist Einseitigkeit der gemessenen Eigenschaft in bezug auf die gelöste Substanz, und zugleich darf das Lösungsmittel die betreffende Eigenschaft nicht oder doch nur in genau fassbarer Weise beeinflussen.

Wir versuchten nun festzustellen, ob und inwieweit Bestimmungen der Volumerfüllung und Lichtbrechung in gemischten Lösungen zweier Substanzen zum Nachweis einer Komplexbildung tauglich seien. Volumerfüllung und Lichtbrechung sind aber nicht einseitige Eigenschaften der gelösten Körper, und weiter nimmt an jeder Änderung dieser Eigenschaften, die in einem solchen Mehrstoffsystem sich vollzieht, auch das Lösungsmittel in bemerkenswertem Grade teil. Dies ergibt sich ohne weiteres für die Raumerfüllung aus den Kontraktionen beim Verdünnen konzentrierter Salzlösungen und den öfters negativen Werten des „scheinbaren Volumens“ des gelösten Salzes; bei der Lichtbrechung aus den Abweichungen zwischen den Refraktionen der festen und gelösten Salze und der Abhängigkeit der Refraktion von der Verdünnung der Lösung[1].

---

[1] Vgl. hierzu u. a.: Bodson und Williams, Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 2549 (1881); Schütt, Zeitschr. f. physik. Chemie **5**, 349 (1890); Le Blanc und Rohland, ebenda **19**, 261 (1896).

Danach würde die Messung der Raumerfüllung und Lichtbrechung sogar zur qualitativen Behandlung der obigen Frage von vornherein kaum geeignet erscheinen. Aber wir konnten durch besondere Versuche nachweisen, dass die betreffenden auffälligen Verschiebungen hauptsächlich bei der Herstellung der Einzellösungen, beim Lösungsakt sich vollziehen; Lichtbrechung und Volumerfüllung in der Mischung hingegen setzt sich, falls die Einzellösungen in ihrer Konzentration nicht etwa allzusehr voneinander abweichen, und weiter noch beim Mischen Änderungen im Molekularzustand ausgeschlossen sind, praktisch vollständig additiv aus den Werten der Einzellösungen zusammen. Jedoch sind, wie weitere Versuche zeigten, auch bei unzweifelhaft eintretender Komplexbildung die Verschiebungen in Brechung und Volumerfüllung ihrem absoluten Werte nach nur klein, und die Versuchsanordnung der im nachstehenden beschriebenen Beobachtungen hatte diesem Umstande tunlichst Rechnung zu tragen.

Versuchsanordnung.

Die Messungen erstreckten sich auf möglichst genaue Bestimmungen von Dichten und Brechungsexponenten.

a. Bestimmung der Dichte. Die Dichtebestimmungen sind mit zwei grossen Sprengelschen Pyknometern von je 39, bzw. 49 ccm Inhalt ausgeführt. Zum Temperaturausgleich verweilten diese vor der Einstellung jedesmal eine halbe Stunde in einem 60 Liter fassenden Wasserbade, das durch passende Regulierung und Rührung seine Temperatur tagelang auf 0·01° konstant beibehielt. Jede Pyknometerwägung wurde mit neuer Füllung wiederholt; beide unabhängige Messungen differierten höchstens um 0·3 mg. Der Wasserwert der Pyknometer unterlag häufiger Kontrolle; alle Wägungen sind aufs Vakuum, die Dichten auf Wasser von 4° als Einheit bezogen.

Der den Dichtewerten aus diesen Bestimmungen anhaftende Fehler beträgt unter diesen Umständen höchstens 2.10^{-5}; der kleine Fehler beim Abwägen der Substanz und dem Auffüllen des Messkolbens (siehe unten) beeinflusst die Dichten höchstens um 1.10^{-5}. Die totale Unsicherheit der für die Dichte später angeführten Zahlen erreicht also höchstens drei Stellen der fünften Dezimale.

b. Bestimmung des Brechungsexponenten. Die Brechungsexponenten der Lösungen ermittelten wir der grössern Genauigkeit halber durch ein Differentialverfahren unter Benutzung des auf einem Spektrometertisch befestigten, von Hallwachs[1]) angegebenen Doppel-

[1]) Wied. Ann. **50**, 577 (1893).

troges. Unser Trog war von Hans Heele in Berlin hergestellt und entsprach allen Anforderungen. Die Nonien des Spektrometerkreises gaben direkt Minuten an, liessen aber Sprünge von 20″ noch schätzen. Trogjustierung, Elimination der unbedeutenden Fehler in der Planparallelität des Troges durch Doppelbeobachtungen unter Vertauschen der Füllungen, überhaupt die Messungen erfolgten genau nach den von Hallwachs a. a. O. gegebenen und eingehend begründeten Vorschriften. Zur Temperaturregulierung brachten wir nicht nur die Flüssigkeiten, sondern jedesmal den ganzen Versuchsraum auf die Temperatur von genau 20, bzw. 25°. In jeder Troghälfte befand sich je ein in $^1/_{10}{}^0$ geteiltes Thermometer eingehängt. Beide Thermometer differierten bei den Messungen kaum, im höchsten Falle um 0·1°, ein Unterschied, der auf die Fernrohreinstellung keinen wahrnehmbaren Einfluss ausübte.

Aus dem am Troge gemessenen Ablenkungswinkel α kommt unmittelbar die Differenz zwischen dem Brechungsexponent der Lösung n und dem des Lösungsmittels n_0 nach der Formel:

$$n - n_0 = \frac{\sin^2 \alpha}{n + n_0}.$$

Da n_0 genau, n wenigstens annähernd bekannt oder durch Refraktometermessung leicht bis auf 0·0001 zu ermitteln ist, so genügte eine ein- bis zweimal mit dem Werte $n + n_0$ der rechten Seite zu wiederholende Näherungsrechnung, um die gesuchte Differenz $n - n_0$ mit voller Genauigkeit zu finden.

Die von einer und derselben Lösung in einer Beobachtungsserie gelieferten Ablenkungswinkel α differierten untereinander kaum, nur bei den verdünntern Lösungen bis zu 1′; der Fehler des Mittelwertes erreicht also durchgängig nicht 0·5′. Eine Änderung um 0·5′ bedeutet aber bei der konzentriertesten der untersuchten Lösungen ($\alpha = 12^0\,54'\,30''$; $n - n_0 = 0{\cdot}01860$) eine Änderung des Wertes für $n - n_0$ um 0·00002, bei den verdünntern fiel die Änderung für 0·5′ erst in die sechste Dezimale. — Der Einfluss einer Schwankung im Gehalt der Lösung auf die Differenz $n - n_0$ variiert natürlich etwas mit der Natur der Lösungen. Den Messungen von Borgesius[1]) an verschieden konzentrierten Lösungen von Natriumchlorid, bzw. Baryumbromid lässt sich entnehmen, dass eine Änderung im Salzgehalt von 0·006 g im Liter den Wert von $n - n_0$ um 0·000001 ändern würde. Ein Fehler im Gehalt von 0·006 g wird aber bei den von uns untersuchten Lösungen kaum vorgekommen sein. — Danach möge die totale, durch Winkelablesung sowie Gehaltsfehler

[1]) Wied. Ann. **54**, 233 (1895).

hervorgebrachte Unsicherheit von $n - n_0$, gleichmässig für alle Lösungen, hochgerechnet zu 0·00002 gesetzt werden.

c. Herstellung der Lösungen. Von jeder Einzellösung wurde stets ein Liter angefertigt; die Substanz wurde auf scheinbar 0·1 mg abgewogen, in einem bei 15° genau ein wahres Liter fassenden Kolben gelöst und die Einstellung nach längerem Verweilen im Wasserbade bei 20°, bzw. 25° vorgenommen. Die Ausdehnung des Glases von 15° auf 25° ist ihrer Kleinheit wegen hierbei nicht berücksichtigt worden. Bei hygroskopischen usw. Substanzen bestimmten wir den Gehalt analytisch. Die Substanzen selbst waren rein oder unterlagen noch einer vorherigen Reinigung. Zur Herstellung der gemischten Lösungen dienten nie weniger als 100 ccm. Die Rechnungen in den spätern Tafeln erfolgten aber stets so, als ob auf a_1 Liter der ersten Lösung a_2 Liter der zweiten Lösung hinzugegeben wären, und auf diese Mengen in Litern sind auch bei der Fehlerrechnung später die Fehler bezogen.

Die Unsicherheit der in den Tafeln für den Gehalt angeführten Zahlen wird auf 0·002 zu schätzen sein, denn für die Genauigkeit kommt in diesem Falle praktisch nur der Wägefehler und der Einstellungsfehler, den man auf 0·1 ccm für 1 Liter schätzen kann, in Betracht. Eine etwa vorhandene kleine Verunreinigung nämlich beteiligt sich ihrerseits gleichfalls an Volumerfüllung und Lichtbrechung, und eine aus der Differenz dieser Eigenschaften bei Substanz und Verunreinigung hervorgehende Abweichung vom wirklichen Werte wird als ganz minimal anzusehen sein.

Berechnung der Versuchsergebnisse.

Es möge allgemein bedeuten:

	Volumen in ccm	Dichte	Refraktion	Brechungsindex	Menge in g in $\mathfrak{v}$ ccm
der Lösung	$\mathfrak{v}$	$\mathfrak{d}$	$\mathfrak{r}$	$\mathfrak{n}$	—
des gelösten Körpers in der Lösung	$\mathfrak{V}$	$\mathfrak{D}$	$\mathfrak{R}$	$\mathfrak{N}$	$\mathfrak{P}$
des Lösungsmittels	$\mathfrak{v}_0$	$\mathfrak{d}_0$	$\mathfrak{r}_0$	$\mathfrak{n}_0$	—

Die Werte der letzten Zeile sind Konstanten, denn die Rechnungen setzen voraus, dass das Lösungsmittel, in diesem Falle Wasser, in den untersuchten Lösungen seine Dichte und Refraktion beibehält. Für die Dichten des Wassers bei verschiedenen Temperaturen benutzten wir die von Thiesen, Scheel und Diesselhorst[1]) gegebenen Werte, die Brechungsexponenten lieferte die von Rühlmann[2]) aufgestellte Interpolationsformel.

[1]) Wissensch. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanst. **3**, 68 (1900).

[2]) Pogg. Ann. **132**, 186 (1867).

a. Volumen des gelösten Körpers in der Lösung. Es gilt:

$$\mathfrak{V} = \mathfrak{v} - \mathfrak{v}_0 \tag{I}$$

$$\mathfrak{v}_0 = \frac{\mathfrak{v}\mathfrak{d} - \mathfrak{P}}{\mathfrak{d}_0},$$

und dies gibt in (I) eingesetzt:

$$\mathfrak{V} = \mathfrak{v} - \frac{\mathfrak{v}\mathfrak{d} - \mathfrak{P}}{\mathfrak{d}_0}. \tag{II}$$

Die allgemeine Formel II ist mit entsprechender Indizierung ohne weiteres auf die Lösungen 1 und 2 anzuwenden. Zur bessern Kennzeichnung sollen für die folgenden Spezialformeln hier und später die deutschen Buchstaben durch lateinische ersetzt werden. Es gilt also für die beiden Lösungen:

$$V_1 = v_1 - \frac{v_1 d_1 - P_1}{d_0}, \tag{1}$$

$$V_2 = v_2 - \frac{v_2 d_2 - P_2}{d_0}. \tag{2}$$

Für die Mischung 3 gilt noch:

$$\mathfrak{P} = P_1 + P_2,$$

$$\mathfrak{v} = \frac{v_1 d_1 + v_2 d_2}{d_3}. \tag{IIa}$$

Hiermit kommt für das gefundene Volumen V_3 des gelösten Körpers in der Mischung der Lösungen 1 und 2:

$$V_3 = \frac{v_1 d_1 + v_2 d_2}{d_3} - \frac{v_1 d_1 + v_2 d_2 - (P_1 + P_2)}{d_0} \tag{3}$$

und endlich für das mit V_3 zu vergleichende berechnete Volumen V_4:

$$V_4 = V_1 + V_2. \tag{4}$$

b. Refraktion des gelösten Körpers in der Lösung. Nach der Mischungsregel ist:

$$\mathfrak{v} . \mathfrak{d} . \mathfrak{r} = \mathfrak{P} . \mathfrak{R} + (\mathfrak{v}\mathfrak{d} - \mathfrak{P})\mathfrak{r}_0.$$

Führt man in diese Beziehung den Gladstoneschen Wert für die Refraktion[1]) ein:

$$\mathfrak{r} = \frac{\mathfrak{n} - 1}{\mathfrak{d}},$$

so kommt:

$$\mathfrak{R} = \frac{\mathfrak{v}(\mathfrak{n} - 1) - \frac{\mathfrak{v}\mathfrak{d} - \mathfrak{P}}{\mathfrak{d}_0}(\mathfrak{n}_0 - 1)}{\mathfrak{P}}, \tag{III}$$

---

[1]) Über die Zweckmässigkeit des Gladstoneschen Ausdruckes, besonders bei Gemischen siehe Graham-Otto, Lehrbuch der Chemie, I. Bd., 3. Abteilung, Physikalische und theoretische Chemie (1898), S. 583.

und in Kombination mit Gleichung (II):

$$\mathfrak{R} = \frac{\mathfrak{v}(\mathfrak{n} - \mathfrak{n}_0) + \mathfrak{V}(\mathfrak{n}_0 - 1)}{\mathfrak{P}}. \qquad \text{(IV)}$$

Die Spezialgleichungen für die Einzellösungen und deren Mischung werden also, für die letztere unter Berücksichtigung von (IIa):

$$R_1 = \frac{v_1(n_1 - n_0)}{P_1} + \frac{V_1(n_0 - 1)}{P_1} \qquad (5)$$

$$R_2 = \frac{v_2(n_2 - n_0)}{P_2} + \frac{V_2(n_0 - 1)}{P_2} \qquad (6)$$

$$R_3 = \frac{\frac{v_1 d_1 + v_2 d_2}{d_3}(n_3 - n_0)}{P_1 + P_2} + \frac{V_3(n_0 - 1)}{P_1 + P_2}, \qquad (7)$$

und die berechnete Refraktion der Mischung R_4 ist, nach der Mischungsregel:

$$R_4 = \frac{P_1 R_1 + P_2 R_2}{P_1 + P_2}. \qquad (8)$$

c. Brechungsindex des gelösten Körpers in der Lösung. Es gilt:

$$\mathfrak{N} = \frac{\mathfrak{R} - 1}{\mathfrak{D}}, \quad \mathfrak{D} = \frac{\mathfrak{P}}{\mathfrak{V}}$$

$$\mathfrak{N} = \frac{\mathfrak{R}\mathfrak{P}}{\mathfrak{V}} + 1. \qquad \text{(V)}$$

Kombiniert mit Gleichung (IV) kommt:

$$\mathfrak{N} = \frac{\mathfrak{v}(\mathfrak{n} - \mathfrak{n}_0)}{\mathfrak{V}} + \mathfrak{n}_0. \qquad \text{(VI)}$$

Damit erhält man als Berechnungsformeln für N aus den Versuchen an den Einzellösungen:

$$N_1 = \frac{v_1(n_1 - n_0)}{V_1} + n_0 \qquad (9)$$

$$N_2 = \frac{v_2(n_2 - n_0)}{V_2} + n_0. \qquad (10)$$

und aus den an der Mischung gefundenen Werten unter Einführung des Wertes für v aus (IIa):

$$N_3 = \frac{v_1 d_1 + v_2 d_2}{V_3 d_3}(n_3 - n_0) + n_0. \qquad (11)$$

Der Brechungsexponent des gelösten Körpers in der Mischung berechnet sich hingegen aus den an den Einzellösungen gefundenen Werten folgendermassen.

Nach (V) gilt:

$$N_4 = \frac{R_4(P_1+P_2)}{V_1+V_2}+1.$$

Führt man hierin für R_4 deren Wert aus (8) ein, so kommt:

$$N_4 = \frac{P_1R_1+P_2R_2}{V_1+V_2}+1,$$

und, unter Berücksichtigung, dass allgemein nach (V):

$$\mathfrak{P}\mathfrak{R} = (\mathfrak{N}-1)\mathfrak{V}$$

ist, ergibt sich endlich:

$$N_4 = \frac{N_1V_1+N_2V_2}{V_1+V_2}. \qquad (12)$$

Die Fehler des Resultates.

Die Differenzenwerte $V_4 - V_3$, $R_4 - R_3$, $N_4 - N_3$ messen die nach dem Mischen der Lösungen eingetretenen Änderungen im Zustand der gelösten Substanz; sie hängen, wie man aus den entwickelten Formeln ersieht, von den direkten Beobachtungsgrössen in ziemlich verwickelter Weise ab. Eine Diskussion des Einflusses der Beobachtungsfehler auf sie ist daher unerlässlich.

$\boldsymbol{V_4 - V_3}$.

$$V_4 - V_3 = V_1 + V_2 - V_3 = v_1 + v_2 - \frac{v_1d_1+v_2d_2}{d_3}$$

Gleichungen (1), (2), (3), (4).

Summiert man die partiellen Differentialquotienten dieses Ausdruckes nach v_1, v_2, d_1, d_2, d_3, alle mit gleichem Vorzeichen, unter gleichzeitiger Einführung der früher für:

v_1 v_2 d_1 d_2 d_3

festgestellten Beobachtungsfehler von:

$0{\cdot}1\,a_1$ $0{\cdot}1\,a_2$ $0{\cdot}00002$ $0{\cdot}00002$ $0{\cdot}00002$,

so ergibt sich für die Differenz $V_4 - V_3$ der Höchstfehler φ_Δ dieser Differenz zu:

$$\varphi_\Delta = \frac{a_1[\Delta\{d_3,d_1\}+0{\cdot}4]+a_2[\Delta\{d_3,d_2\}+0{\cdot}4}{10d_3}+0{\cdot}0003\,V_4.$$

Durch Umformen und gewisse kleine Vernachlässigungen ist der unmittelbar sich ergebende etwas schwerfällige Ausdruck, unbeschadet der Genauigkeit, hier auf eine für die rechnerische Benutzung bequemere Form gebracht, in der $\Delta\{d_3,d_1\}$ und $\Delta\{d_3,d_2\}$ stets unbeachtet ihres Vorzeichens positiv in Rechnung zu setzen sind. Das letzte Glied obigen

Ausdruckes misst den Einfluss des Messungsfehlers beim Mischen, der bei Anwendung von je 100 ccm auf je 0·03 ccm geschätzt wurde.

$R_4 - R_3$.

Aus Gleichung (8) in Kombination mit den Gleichungen (7), (5), (1), (2), (6), (3) ergibt sich:

$$R_4 - R_3 = \frac{v_1(n_1 - 1) + v_2(n_2 - 1) - \dfrac{v_1 d_1 + v_2 d_2}{d_3}(n_3 - 1)}{P_1 + P_2}.$$

Die Summation der entsprechenden partiellen Differentialquotienten liefert mit obigen Fehlern und dem Fehler der Brechungsexponenten = 0·00002, wiederum nach Umformen und Vereinfachen, für den Maximalfehler φ_Δ von $R_4 - R_3$ den Ausdruck:

$$\varrho_\Delta = \frac{a_1\left[\Delta\left\{(n_1 - 1)\dfrac{d_1(n_3 - 1)}{d_3}\right\}\right] + a_2\left[\Delta\left\{(n_2 - 1)\dfrac{d_2(n_3 - 1)}{d_3}\right\}\right]}{10(P_1 + P_2)}$$

$$+ \frac{0{\cdot}4(a_1 + a_2)\left(1 + \dfrac{n_3 - 1}{d_3} + 0{\cdot}05\,\{R_2 - R_1\}\right)}{10(P_1 + P_2)}.$$

P_1 und P_2 bedeuten hier die im ganzen angewandten Substanzmengen. Der Ausdruck berücksichtigt ebenfalls die beim Mischen auftretenden Messfehler.

$N_4 - N_3$.

Die für den Höchstfehler der Differenz des Brechungsexponenten der gelösten Substanzen, $N_4 - N_3$, in gleicher Weise abzuleitenden Ausdrücke nehmen eine höchst umständliche Form an. Wir konnten von Mitteilung und Verwendung derselben um so eher absehen, als die spätern Untersuchungen ergaben, dass diese Differenzen des Brechungsexponenten für die Beurteilung der Frage von weniger wesentlicher Bedeutung sind. Schätzungsweise wird je nach der Zusammensetzung der Lösung der Höchstfehler in $N_4 - N_3$ das Fünf- bis Achtfache des für das entsprechende ϱ_Δ angegebenen Wertes betragen.

Versuchsergebnisse.

Alle nachstehend beschriebenen Versuche sind angestellt bei den Temperaturen $25^0 \pm 0{\cdot}1$, bzw. $20^0 \pm 0{\cdot}1$. Für Dichte und Brechungsexponent des Wassers setzten wir (siehe oben) als Konstanten bei 25^0 $d_0 = 0{\cdot}99707$, $n_0 = 1{\cdot}33250$; bei 20^0 $d_0 = 0{\cdot}99823$, $n_0 = 1{\cdot}33294$. V_4, R_4, N_4 geben, um dies nochmals anzuführen, die bei Annahme strenger Additivität der betreffenden Eigenschaften geltenden Werte für

die in der Mischung gelöste Substanz, die Differenzen $V_4 - V_3$ u. s. f. liefern die gefundene Abweichung vom additiven Verhalten. φ_Δ und ϱ_Δ endlich bedeuten den höchstmöglichen Versuchsfehler für die Differenz $V_4 - V_3$, bzw. $R_4 - R_3$.

Zunächst prüften wir, wie bereits eingangs bemerkt, Mischungen von Salzpaaren einwertiger Metalle, bei denen in den gemischten Lösungen eine gegenseitige Beeinflussung durch Komplexbildung aller Erfahrung nach ausgeschlossen war. Es sind dies die Paare:

$$\begin{cases} NaCl \\ KCl \end{cases} \quad \begin{cases} AgNO_3 \\ LiNO_3 \end{cases} \quad \begin{cases} K_2SO_4 \\ (NH_4)_2SO_4 \end{cases} \quad \begin{cases} KCN \\ KJ \end{cases}$$

1. $NaCl + KCl$. $t = 25°$.

Natrium-chlorid	Gefunden	
	Kaliumchlorid	Mischung
P_1 = 58·50	P_2 = 74·60	
v_1 = 1000	v_2 = 1000	
d_1 = 1·03704	d_2 = 1·04263	d_3 = 1·03984
α_1 = 9°17′8″	α_2 = 9°12′30″	α_3 = 9°14′38″
n_1 = 1·34223	n_2 = 1·34208	n_3 = 1·34215
V_1 = 18·59	V_2 = 29·13	V_3 = 47·71
R_1 = 0·2719	R_2 = 0·2582	R_3 = 0·2641
N_1 = 1·8557	N_2 = 1·6612	N_3 = 1·7369
V_4 = 47·72	$V_4 - V_3$ = + 0·01	$\varphi\Delta$ = 0·09
R_4 = 0·2642	$R_4 - R_3$ = + 0·0001	$\varrho\Delta$ = 0·0008
N_4 = 1·7370	$N_4 - N_3$ = + 0·0001	—

2. $AgNO_3 + LiNO_3$. $t = 25°$.

Silbernitrat	Gefunden	
	Lithiumnitrat	Mischung
P_1 = 169·97	P_2 = 69·07	
v_1 = 1000	v_2 = 1000	
d_1 = 1·13615	d_2 = 1·02338	d_3 = 1·07972
α_1 = 12°25′30″	α_2 = 6°57′30″	α_3 = 10°3′8″
n_1 = 1·34976	n_2 = 1·33800	n_3 = 1·34389
V_1 = 30·99	V_2 = 42·89	V_3 = 73·96
R_1 = 0·1622	R_2 = 0·2861	R_3 = 0·1982
N_1 = 1·8894	N_2 = 1·4608	N_3 = 1·6406
V_4 = 73·88	$V_4 - V_3$ = − 0·08	$\varphi\Delta$ = 0·11
R_4 = 0·1980	$R_4 - R_3$ = − 0·0002	$\varrho\Delta$ = 0·0005
N_4 = 1·6406	$N_4 - N_3$ = ± 0·0000	—

3. $KS_2O_4 + (NH_4)_2SO_4$. $t = 25°$.

Gefunden		
Kaliumsulfat	Ammoniumsulfat	Mischung
P_1 = 34·872	P_2 = 26·440	
v_1 = 1000	v_2 = 1000	
d_1 = 1·02437	d_2 = 1·01244	d_3 = 1·01840
α_1 = 6°0′50″	α_2 = 6°8′40″	α_3 = 6°4′50″
n_1 = 1·33661	n_2 = 1·33679	n_3 = 1·33670
V_1 = 7·59	V_2 = 11·11	V_3 = 18·71
R_1 = 0·1902	R_2 = 0·3020	R_3 = 0·2385
N_1 = 1·8740	N_2 = 1·7186	N_3 = 1·7814
V_4 = 18·70	$V_4 - V_3$ = − 0·01	$\varphi\Delta$ = 0·08
R_4 = 0·2384	$R_4 - R_3$ = − 0·0001	$\varrho\Delta$ = 0·0017
N_4 = 1·7817	$N_4 - N_3$ = + 0·0003	—

4. $KCN + KJ$. $t = 25°$.

Gefunden		
Cyankalium	Jodkalium	Mischung
P_1 = 13·038	P_2 = 33·20	
v_1 = 1000	v_2 = 1000	
d_1 = 1·00350	d_2 = 1·02093	d_3 = 1·01225
α_1 = 3°27′	α_2 = 6°7′20″	α_3 = 4°58′
n_1 = 1·33386	n_2 = 1·33676	n_3 = 1·33531
V_1 = 6·63	V_2 = 9·37	V_3 = 15·93
R_1 = 0·2734	R_2 = 0·2221	R_3 = 0·2361
N_1 = 1·5376	N_2 = 1·7871	N_3 = 1·6853
V_4 = 16·00	$V_4 - V_3$ = + 0·07	$\varphi\Delta$ = 0·08
R_4 = 0·2366	$R_4 - R_3$ = + 0·0005	$\varrho\Delta$ = 0·0024
N_4 = 1·6389	$N_4 - N_3$ = + 0·0014	—

Die Abweichungen vom additiven Verhalten erreichen, wie man sieht, bei diesen Substanzen, bei denen eine Komplexbildung zwischen den Komponenten nicht zu erwarten ist, tatsächlich niemals den Höchstfehler der Versuche.

Einige weitere Beobachtungen erstreckten sich auf Mischungen von Aluminiumsulfat mit Kalium-, bzw. Ammoniumsulfat; sie sollten den Einfluss einer Doppelsalzbildung in wässeriger Lösung prüfen.

5. $Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$. $t = 25°$.

Gefunden		
Aluminiumsulfat	Kaliumsulfat	Mischung
$P_1 = 68{\cdot}475$	$P_2 = 34{\cdot}872$	
$v_1 = 1000$	$v_2 = 1000$	
$d_1 = 1{\cdot}06888$	$d_2 = 1{\cdot}02437$	$d_3 = 1{\cdot}04657$
$\alpha_1 = 11°24'20''$	$\alpha_2 = 6°0'50''$	$\alpha_3 = 9°5'$
$n_1 = 1{\cdot}34710$	$n_2 = 1{\cdot}33661$	$n_3 = 1{\cdot}34182$
$V_1 = -3{\cdot}3$	$V_2 = 7{\cdot}59$	$V_3 = 4{\cdot}39$
$R_1 = 0{\cdot}1972$	$R_2 = 0{\cdot}1902$	$R_3 = 0{\cdot}1945$
$N_1 = -3{\cdot}0918$	$N_2 = 1{\cdot}8740$	$N_3 = 5{\cdot}5788$
$V_4 = 4{\cdot}29$	$V_4 - V_3 = -0{\cdot}10$	$\varphi\Delta = 0{\cdot}08$
$R_4 = 0{\cdot}1949$	$R_4 - R_3 = +0{\cdot}0004$	$\varrho\Delta = 0{\cdot}0010$
$N_4 = 5{\cdot}6939$	$N_4 - N_3 = +0{\cdot}1151$	—

6. $Al_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4$. $t = 25°$.

Gefunden		
Aluminiumsulfat	Ammoniumsulfat	Mischung
$P_1 = 68{\cdot}475$	$P_2 = 26{\cdot}440$	
$v_1 = 1000$	$v_2 = 1000$	
$d_1 = 1{\cdot}06888$	$d_2 = 1{\cdot}01244$	$d_3 = 1{\cdot}04069$
$\alpha_1 = 11°24'20''$	$\alpha_2 = 6°8'40''$	$\alpha_3 = 9°8'20''$
$n_1 = 1.34710$	$n_2 = 1{\cdot}33679$	$n_3 = 1{\cdot}34194$
$V_1 = -3{\cdot}3$	$V_2 = 11{\cdot}11$	$V_3 = 7{\cdot}75$
$R_1 = 0{\cdot}1972$	$R_2 = 0{\cdot}3020$	$R_3 = 0{\cdot}2260$
$N_1 = -3{\cdot}0918$	$N_2 = 1{\cdot}7186$	$N_3 = 3{\cdot}7686$
$V_4 = 7{\cdot}81$	$V_4 - V_3 = +0{\cdot}06$	$\varphi\Delta = 0{\cdot}09$
$R_4 = 0{\cdot}2264$	$R_4 - R_3 = +0{\cdot}0004$	$\varrho\Delta = 0{\cdot}0011$
$N_4 = 3{\cdot}7512$	$N_4 - N_3 = -0{\cdot}0174$	—

Über die Existenz von Alaunen und allgemein von Doppelsalzen in wässerigen Lösungen liegen zahlreiche Untersuchungen vor. Zur Entscheidung der Frage sind Diffusion, thermische Änderungen, Änderungen des Volumens, der Löslichkeit, Überführung, Leitfähigkeit und Gefrierpunktserniedrigung der betreffenden Gemische herangezogen worden. Eine umfangreiche Zusammenstellung der einschlägigen Literatur findet sich bei Jones und Mackay[1]), welche selbst entsprechende Versuche über Leitfähigkeit und Gefrierpunktsänderungen in solchen Gemischen anstellten. Aus allen Beobachtungen der verschiedensten Art geht ziemlich übereinstimmend hervor, dass die Existenz, bzw. die Beständigkeit der Alaune in wässerigen Lösungen von der Konzentration der Lösungen abhängig ist: mit zunehmender Verdünnung zerfallen die Alaune in ihre Komponenten, während sie in konzentrierten Lösungen mehr oder weniger bestehen bleiben. Bei den obigen Messungen sind absichtlich möglichst konzentrierte Lösungen angewandt worden. Aber die Zahlen ergeben deutlich, dass in den Änderungen der von uns beobachteten Eigenschaften eine Doppelsalzbildung nicht oder kaum

[1]) Amer. Chem. Journ. **19**, 83 (1897).

zutage tritt. Die Änderungen der Refraktionswerte bleiben weit unter den höchstmöglichen Versuchsfehlern, die Volumenänderungen übersteigen ihn in der Kalialaunlösung ganz unwesentlich; nur die Brechungsexponenten der gelösten Substanz finden sich den für additives Verhalten berechneten Werten gegenüber erhöht, aber um einen so kleinen Betrag, dass auf die Existenz eines Teiles des Gelösten als Doppelsalz mit Sicherheit hieraus nicht geschlossen werden kann.

Zu einer weitern Versuchsreihe verwendeten wir solche Substanzen, die bei gegenseitiger Einwirkung unzweifelhaft auch in der Lösung beständige Komplexe liefern. Wir benutzten die Paare:

$$\begin{cases} CdCl_2 \\ KCN \end{cases} \quad \begin{cases} AgNO_3 \\ KCN \end{cases} \quad \begin{cases} HgCl_2 \\ KCN \end{cases} \quad \begin{cases} HgCl_2 \\ KJ \end{cases} \quad \begin{cases} (NH_4)_6Mo_7O_{24} \\ C_4H_6O_6 \end{cases}.$$

Die komplexbildende Kraft der Cyangruppe ist bekannt. Insonderheit ist das zuerst von Rammelsberg beschriebene Kadmiumkaliumcyanid nach vielfältigen Versuchen in hohem Grade komplex. Dasselbe gilt von dem Kaliumsilbercyanid und den Merkuridoppelcyaniden, bzw. den gemischten Merkurihalogenocyaniden. Quecksilberjodid vereinigt sich weiter mit Kaliumjodid zu einer Reihe von Komplexsalzen, deren Existenz in Lösungen durch Gefrierpunkts- und Potentialmessungen sichergestellt ist[1]. Weiter lässt sich das Vorhandensein von Molybdänweinsäurekomplexen in gemischten Lösungen der Komponenten, bzw. ihrer Salze schon aus der zuerst von Gernez[2] beobachteten, später vielfach bestätigten grossen Drehungssteigerung des Weinsäurerestes in solchen Lösungen folgern; die Isolierung derartiger Komplexsalze gelang Rosenheim und Itzig[3].

Unsere Beobachtungen an dieser Gruppe sollten auch über die Grössenordnung der bei der Komplexbildung zu erwartenden Änderungen in Volumen und Lichtbrechung Aufschluss geben.

Im scharfen Gegensatz zum Verhalten der früher behandelten Salzgemische, in denen keine Komplexbildung oder höchstens eine „Doppelsalz"-Bildung eintreten konnte, finden sich bei dieser Gruppe unverkennbare, zum Teil recht bedeutende Änderungen in Volumerfüllung und Lichtbrechung. Nur das erste Quecksilberchlorid—Kaliumcyanidgemisch, bei dem aber der Molekularzusammensetzung 1 : 1 halber nicht die Bildung eines Komplexsalzes, sondern nur eine einfache teilweise Umsetzung zu Quecksilbercyanid anzunehmen ist, macht eine Ausnahme.

[1]) Nähere Angaben und die umfassende Literatur über alle diese Komplexsalze siehe bei Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie Bd. I und II (1905).

[2]) Compt. rend. **104**, **105**, **106**, **108**.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 711 (1900).

$CdCl_2 + KCN$. $t = 25°$.

Gefunden		
Kadmiumchlorid	Cyankalium	Mischung
$P_1 = 91{\cdot}65$ [1])	$P_2 = 195{\cdot}57$	—
$v_1 = 1000$	$v_2 = 3000$	—
$d_1 = 1{\cdot}08063$	$d_2 = 1{\cdot}03153$	$d_3 = 1{\cdot}03961$
$\alpha_1 = 11°18'$	$\alpha_2 = 8°21'8''$	$\alpha_3 = 8°23'53''$
$n_1 = 1{\cdot}34683$	$n_2 = 1{\cdot}34039$	$n_3 = 1{\cdot}34048$
$V_1 = 8{\cdot}12$	$V_2 = 92{\cdot}46$	$V_3 = 116{\cdot}72$
$R_1 = 0{\cdot}1859$	$R_2 = 0{\cdot}2782$	$R_3 = 0{\cdot}2467$
$N_1 = 3{\cdot}098$	$N_2 = 1{\cdot}5883$	$N_3 = 1{\cdot}6068$
$V_4 = 100{\cdot}58$	$V_4 - V_3 = -16{\cdot}14$	$\varphi_\Delta = 0{\cdot}20$
$R_4 = 0{\cdot}2487$	$R_4 - R_3 = +0{\cdot}0020$	$\varrho_\Delta = 0{\cdot}0007$
$N_4 = 1{\cdot}7104$	$N_4 - N_3 = +0{\cdot}1036$	—

$AgNO_3 + KCN$. $t = 25°$.

Gefunden		
Silbernitrat	Cyankalium	Mischung
$P_1 = 169{\cdot}97$	$P_2 = 195{\cdot}57$	—
$v_1 = 1000$	$v_2 = 3000$	—
$d_1 = 1{\cdot}13615$	$d_2 = 1{\cdot}03153$	$d_3 = 1{\cdot}05464$
$\alpha_1 = 12°25'30''$	$\alpha_2 = 8°21'0''$	$\alpha_3 = 9°16'15''$
$n_1 = 1{\cdot}34976$	$n_2 = 1{\cdot}34039$	$n_3 = 1{\cdot}34220$
$V_1 = 30{\cdot}99$	$V_2 = 92{\cdot}46$	$V_3 = 135{\cdot}00$
$R_1 = 0{\cdot}1622$	$R_2 = 0{\cdot}2782$	$R_3 = 0{\cdot}2293$
$N_1 = 1{\cdot}8894$	$N_2 = 1{\cdot}5883$	$N_3 = 1{\cdot}6167$
$V_4 = 123{\cdot}45$	$V_4 - V_3 = -11{\cdot}55$	$\varphi_\Delta = 0{\cdot}21$
$R_4 = 0{\cdot}2243$	$R_4 - R_3 = -0{\cdot}0050$	$\varrho_\Delta = 0{\cdot}0006$
$N_4 = 1{\cdot}6642$	$N_4 - N_3 = +0{\cdot}0475$	—

$HgCl_2 + KJ$. $t = 25°$.

Gefunden		
Quecksilberchlorid	Jodkalium	Mischung
$P_1 = 54{\cdot}18$	$P_2 = 166{\cdot}00$	—
$v_1 = 1000$	$v_2 = 5000$	—
$d_1 = 1{\cdot}04166$	$d_2 = 1{\cdot}02093$	$d_3 = 1{\cdot}02469$
$\alpha_1 = 6°22'30''$	$\alpha_2 = 6°7'20''$	$\alpha_3 = 6°31'10''$
$n_1 = 1{\cdot}33712$	$n_2 = 1{\cdot}33676$	$n_3 = 1{\cdot}33733$
$V_1 = 9{\cdot}62$	$V_2 = 46{\cdot}85$	$V_3 = 54{\cdot}69$
$R_1 = 0{\cdot}1443$	$R_2 = 0{\cdot}2221$	$R_3 = 0{\cdot}2142$
$N_1 = 1{\cdot}8127$	$N_2 = 1{\cdot}7870$	$N_3 = 1{\cdot}8624$
$V_4 = 56{\cdot}47$	$V_4 - V_3 = +1{\cdot}78$	$\varphi_\Delta = 0{\cdot}10$
$R_4 = 0{\cdot}2030$	$R_4 - R_3 = -0{\cdot}0112$	$\varrho_\Delta = 0{\cdot}0014$
$N_4 = 1{\cdot}7914$	$N_4 - N_3 = -0{\cdot}0710$	—

$(NH_4)_6Mo_7O_{24} + C_4H_6O_6$. $t = 25°$.

Gefunden		
Ammoniumheptamolybdat	Weinsäure	Mischung
$P_1 = 200{\cdot}00$	$P_2 = 200{\cdot}00$	—
$v_1 = 1000$	$v_2 = 1000$	—
$d_1 = 1{\cdot}13560$	$d_2 = 1{\cdot}08440$	$d_3 = 1{\cdot}10927$
$\alpha_1 = 17°16'30''$	$\alpha_2 = 14°38'30''$	$\alpha_3 = 16°27'30''$
$n_1 = 1{\cdot}36519$	$n_2 = 1{\cdot}35626$	$n_3 = 1{\cdot}36229$
$V_1 = 61{\cdot}66$	$V_2 = 113{\cdot}01$	$V_3 = 175{\cdot}99$
$R_1 = 0{\cdot}2660$	$R_2 = 0{\cdot}3067$	$R_3 = 0{\cdot}2953$
$N_1 = 1{\cdot}8628$	$N_2 = 1{\cdot}5428$	$N_3 = 1{\cdot}6713$
$V_4 = 174{\cdot}67$	$V_4 - V_3 = -1{\cdot}32$	$\varphi_\Delta = 0{\cdot}13$
$R_4 = 0{\cdot}2864$	$R_4 - R_3 = -0{\cdot}0089$	$\varrho_\Delta = 0{\cdot}0003$
$N_4 = 1{\cdot}6560$	$N_4 - N_3 = -0{\cdot}0153$	—

$HgCl_2 + KCN$. $t = 25°$.
1 Mol : 1 Mol

Gefunden		
Quecksilberchlorid	Cyankalium	Mischung
$P_1 = 54{\cdot}18$	$P_2 = 13{\cdot}038$	—
$v_1 = 1000$	$v_2 = 1000$	—
$d_1 = 1{\cdot}04166$	$d_2 = 1{\cdot}00350$	$d_3 = 1{\cdot}02253$
$\alpha_1 = 6°22'30''$	$\alpha_2 = 3°27'$	$\alpha_3 = 5°9'$
$n_1 = 1{\cdot}33712$	$n_2 = 1{\cdot}33386$	$n_3 = 1{\cdot}33552$
$V_1 = 9{\cdot}62$	$V_2 = 6{\cdot}63$	$V_3 = 16{\cdot}35$
$R_1 = 0{\cdot}1443$	$R_2 = 0{\cdot}2734$	$R_3 = 0{\cdot}1708$
$N_1 = 1{\cdot}8127$	$N_2 = 1{\cdot}5376$	$N_3 = 1{\cdot}7020$
$V_4 = 16{\cdot}25$	$V_4 - V_3 = -0{\cdot}10$	$\varphi_\Delta = 0{\cdot}08$
$R_4 = 0{\cdot}1693$	$R_4 - R_3 = -0{\cdot}0015$	$\varrho_\Delta = 0{\cdot}0016$
$N_4 = 1{\cdot}7005$	$N_4 - N_3 = -0{\cdot}0015$	—

$HgCl_2 + KCN$. $t = 25°$.
1 Mol : 4 Mol

Gefunden		
Quecksilberchlorid	Cyankalium	Mischung
$P_1 = 54{\cdot}18$	$P_2 = 52{\cdot}152$	—
$v_1 = 1000$	$v_2 = 4000$	—
$d_1 = 1{\cdot}04153$	$d_2 = 1{\cdot}00346$	$d_3 = 1{\cdot}04077$
$\alpha_1 = 6°22'$	$\alpha_2 = 3°27'$	$\alpha_3 = 4°4'30''$
$n_1 = 1{\cdot}33711$	$n_2 = 1{\cdot}33386$	$n_3 = 1{\cdot}33439$
$V_1 = 9{\cdot}76$	$V_2 = 26{\cdot}72$	$V_3 = 37{\cdot}98$
$R_1 = 0{\cdot}1450$	$R_2 = 0{\cdot}2747$	$R_3 = 0{\cdot}2077$
$N_1 = 1{\cdot}8049$	$N_2 = 1{\cdot}5362$	$N_3 = 1{\cdot}5816$
$V_4 = 36{\cdot}48$	$V_4 - V_3 = -1{\cdot}50$	$\varphi_\Delta = 0{\cdot}21$
$R_4 = 0{\cdot}2086$	$R_4 - R_3 = +0{\cdot}0009$	$\varrho_\Delta = 0{\cdot}0026$
$N_4 = 1{\cdot}6080$	$N_4 - N_3 = +0{\cdot}0264$	—

[1]) Das Salz wurde als $CdCl_2 + 2H_2O$ gewogen und hieraus der Wert P_1, in

Nachstehende Zusammenstellung gibt eine Übersicht über die in Betracht kommenden Versuchswerte.

Zusammensetzung der Mischung	V_4-V_3	$\Delta\varphi$	R_4-R_3	$\Delta\varrho$	N_4-N_3
Kadmiumchlorid und Kaliumcyanid	— 16·14	0·20	+ 0·0020	0·0007	+ 0·1036
Silbernitrat und Kaliumcyanid	— 11·55	0·21	— 0·0050	0·0006	+ 0·0475
Quecksilberchlorid und Kaliumjodid	+ 1·78	0·10	— 0·0112	0·0014	— 0·0710
Ammoniumheptamolybdat und Weinsäure	— 1·32	0·13	— 0·0089	0·0003	— 0·0153
Quecksilberchlorid und Kaliumcyanid 1 : 1	— 0·10	0·08	— 0·0015	0·0016	— 0·0015
„ „ „ 1 : 4	— 1·50	0·21	+ 0·0009	0·0026	+ 0·0264

Aber diese bei unzweifelhaft komplexbildenden Substanzen beobachteten Änderungen von Volumen und Lichtbrechung sind ihrem absoluten Werte nach doch immerhin klein, und man könnte vielleicht annehmen, sie seien überhaupt nicht durch die Komplexbildung hervorgerufen, sondern einfach durch eine beim Mischen der Salzlösungen eintretende Verschiebung des Dissociationszustandes der gelösten Substanzen. Die Ansichten über den Einfluss des Ionisationsgrades auf die Höhe der Brechung sind vorläufig zwar noch geteilt. Gladstone, Le Blanc und Rohland, Brühl und Schroeder halten auf Grund ihrer Untersuchungen diesen Einfluss für wesentlich, Hallwachs, Dijken, Tammann, Zecchini, Walden[1]) finden einen solchen gar nicht oder allenfalls nur in sehr untergeordnetem Grade zutage tretend. Um von dieser Unsicherheit frei zu sein, schlossen wir daher noch eine Serie von Beobachtungen an solchen Lösungen an, bei denen das Mischen eine Änderung im Dissociationsgrade überhaupt nicht hervorbringen kann, nämlich an Säurelösungen von isohydrischer Konzentration. Hierzu dienten uns Lösungen einerseits von Molybdänsäuredihydrat, anderseits von organischen Oxysäuren. Von diesen Oxysäuren sind Komplexverbindungen mit Molybdänsäure bekannt und isoliert oder doch nach anderweitigem Verhalten der Lösungen mit Sicherheit anzunehmen. Zum Vergleich wurden noch einige entsprechende, nicht hydroxylierte Säuren herangezogen und mehrere Säuren anorganischer Natur.

Das etwas umständliche Ausprobieren der isohydrischen Konzentrationen mittels Serien von Leitfähigkeitsmessungen fiel hier weg, denn gelegentlich einer frühern Arbeit[2]) waren die zur Isohydrie nötigen

wasserfreiem Salz, berechnet. Eine spätere Analyse des $CdCl_2 . 2H_2O$ ergab aber, dass es 32·95% des von der Formel verlangten Kristallwassers verloren hatte. Für die zu diskutierenden Werte V_4-V_3, R_4-R_3, N_4-N_3 kommt dies nicht in Betracht. Die Werte V_1, R_1, N_1 sind mit einem entsprechenden Fehler behaftet.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 59, 395 (1907), mit eingehender Literaturzusammenstellung der frühern, für die Frage in Betracht kommenden Arbeiten.

[2]) Rimbach und Neizert, Zur Komplexbildung in Molybdänsäurelösungen, Zeitschr. f. anorg. Chemie 52, 397 (1907).

Konzentrationen der betreffenden Säurelösungen auf dem genannten Wege bereits ermittelt. So konnten wir bei den folgenden Versuchen uns der a. a. O. gemachten Angaben ohne weiteres bedienen.

Das gelbe Molybdänsäuredihydrat, $MoO_3.2H_2O$, wurde in üblicher Weise aus einer Mischung von Ammoniummolybdat und Salpetersäure durch Auskristallisierenlassen gewonnen [1]. Das völlig reine, analytisch kontrollierte Präparat brachten wir durch Erhitzen in verhältnismässig konzentrierte Lösung, bestimmten den Gehalt der nach dem Erkalten übersättigten Lösung an MoO_3 durch Eindampfen und vorsichtiges Glühen und gelangten endlich durch passendes Verdünnen dieser lange Zeit unveränderlichen Ausgangsflüssigkeit zu den für die einzelnen Versuche nötigen Konzentrationen. Der in den Tafeln angegebene Gehalt an Molybdänsäure P_1 bezieht sich stets auf MoO_3.

a. Anorganische Säuren.

$MoO_3 + P_2O_5$. $t = 20°$.

Molybdänsäure	Phosphorsäure P_2O_5	Mischung
$P_1 = 24\cdot1688$	$P_2 = 3\cdot2267$	—
$v_1 = 2000$	$v_2 = 1000$	—
$d_1 = 1\cdot00832$	$d_2 = 1\cdot00079$	$d_3 = 1\cdot00573$
$\alpha_1 = 4°23'38''$	$\alpha_2 = 2°1'30''$	$\alpha_3 = 3°46'$
$n_1 = 1\cdot33514$	$n_2 = 1\cdot33341$	$n_3 = 1\cdot33456$
$V_1 = 4\cdot00$	$V_2 = 0\cdot67$	$V_3 = 4\cdot91$
$R_1 = 0\cdot2372$	$R_2 = 0\cdot2148$	$R_3 = 0\cdot2371$
$N_1 = 2\cdot433$	$N_2 = 2\cdot035$	$N_3 = 2\cdot323$
$V_4 = 4\cdot67$	$V_4 - V_3 = -0\cdot24$	$\varphi\Delta = 0\cdot12$
$R_4 = 0\cdot2343$	$R_4 - R_3 = -0\cdot0028$	$\varrho\Delta = 0\cdot0059$
$N_4 = 2\cdot375$	$N_4 - N_3 = +0\cdot052$	—

$MoO_3 + As_2O_5$. $t = 20°$.

Molybdänsäure	Arsensäure As_2O_5	Mischung
$P_1 = 12\cdot0844$	$P_2 = 12\cdot7597$	—
$v_1 = 1000$	$v_2 = 1000$	—
$d_1 = 1\cdot00832$	$d_2 = 1\cdot00845$	$d_3 = 1\cdot00841$
$\alpha_1 = 4°23'38''$	$\alpha_2 = 3°34'15''$	$\alpha_3 = 4°1'30''$
$n_1 = 1\cdot33514$	$n_2 = 1\cdot33440$	$n_3 = 1\cdot33479$
$V_1 = 2\cdot00$	$V_2 = 2\cdot55$	$V_3 = 4\cdot49$
$R_1 = 0\cdot2372$	$R_2 = 0\cdot1809$	$R_3 = 0\cdot2091$
$N_1 = 2\cdot433$	$N_2 = 1\cdot9053$	$N_3 = 2\cdot157$
$V_4 = 4\cdot55$	$V_4 - V_3 = +0\cdot06$	$\varphi\Delta = 0\cdot08$
$R_4 = 0\cdot2085$	$R_4 - R_3 = -0\cdot0006$	$\varrho\Delta = 0\cdot043$
$N_4 = 2\cdot139$	$N_4 - N_3 = -0\cdot018$	—

$MoO_3 + HJO_3$. $t = 20°$.

Molybdänsäure	Jodsäure HJO_3	Mischung
$P_1 = 24\cdot1352$	$P_2 = 4\cdot4867$	—
$v_1 = 2000$	$v_2 = 1000$	—
$d_1 = 1\cdot00708$	$d_2 = 1\cdot00093$	$d_3 = 1\cdot00493$
$\alpha_1 = 4°25'49''$	$\alpha_2 = 2°18'15''$	$\alpha_3 = 3°47'45''$
$n_1 = 1\cdot33474$	$n_2 = 1\cdot33311$	$n_3 = 1\cdot33414$
$V_1 = 4\cdot13$	$V_2 = 0\cdot64$	$V_3 = 5\cdot07$
$R_1 = 0\cdot2425$	$R_2 = 0\cdot1834$	$R_3 = 0\cdot2305$
$N_1 = 2\cdot417$	$N_2 = 2\cdot286$	$N_3 = 2\cdot301$
$V_4 = 4\cdot77$	$V_4 - V_3 = -0\cdot30$	$\varphi\Delta = 0\cdot12$
$R_4 = 0\cdot2321$	$R_4 - R_3 = +0\cdot0016$	$\varrho\Delta = 0\cdot056$
$N_4 = 2\cdot393$	$N_4 - N_3 = +0\cdot092$	—

$MoO_3 + CrO_3$. $t = 20°$.

Molybdänsäure	Chromsäure CrO_3	Mischung
$P_1 = 12\cdot0844$	$P_2 = 7\cdot18146$	—
$v_1 = 1000$	$v_2 = 2000$	—
$d_1 = 1\cdot00832$	$d_2 = 1\cdot00082$	$d_3 = 1\cdot00337$
$\alpha_1 = 4°23'38''$	$\alpha_2 = 2°46'15''$	$\alpha_3 = 3°24'30''$
$n_1 = 1\cdot33514$	$n_2 = 1\cdot33382$	$n_3 = 1\cdot33427$
$V_1 = 2\cdot00$	$V_2 = 2\cdot00$	$V_3 = 3\cdot85$
$R_1 = 0\cdot2372$	$R_2 = 0\cdot3378$	$R_3 = 0\cdot2736$
$N_1 = 2\cdot433$	$N_2 = 2\cdot213$	$N_3 = 2.369$
$V_4 = 4\cdot00$	$V_4 - V_3 = +0\cdot15$	$\varphi\Delta = 0\cdot12$
$R_4 = 0\cdot2747$	$R_4 - R_3 = +0\cdot0011$	$\varrho\Delta = 0\cdot0083$
$N_4 = 2\cdot323$	$N_4 - N_3 = -0\cdot046$	—

[1] Nähere Angaben über die besten Konzentrationsverhältnisse usw. bei Rosenheim und Bertheim, Zeitschr. f. anorg. Chemie **37**, 314 (1903); **50**, 320 (1906).

Drei der Säuren, Phosphorsäure, Arsensäure und Jodsäure, bilden, wie Untersuchungen auf anderm Wege ergeben haben, mit Molybdänsäure Komplexe, von dem Paare Chromsäure und Molybdänsäure hingegen ist dies, soviel wir finden konnten, nicht bekannt. Trotz dieses Unterschiedes verhalten sich die Gemische in obigen Versuchen völlig gleich. Die Änderungen der Volumerfüllung überschreiten knapp die höchstmöglichen Versuchsfehler; bei der Refraktion bleiben die Änderungen sämtlich unter den Fehlern, und auch die Änderungen der Brechungsexponenten sind sehr geringfügig und überall von gleicher Grössenordnung. Für den Nachweis der in dreien der untersuchten anorganischen Säuregemischen zum Teil sicher doch noch vorhandenen Komplexe erscheint hiernach die Messung der Volum-, bzw. Brechungsverschiebungen nicht hinreichend empfindlich.

Selbstverständlich gilt dieser Schluss nur für die untersuchten

b. Organische Säuren.

$MoO_3 + CH_3 . CO_2H. \quad t = 25^\circ.$

Molybdänsäure	Essigsäure	Mischung
$P_1 = 5{\cdot}7626$	$P_2 = 567{\cdot}506$	
$v_1 = 1000$	$v_2 = 2000$	
$d_1 = 1{\cdot}00186$	$d_2 = 1{\cdot}03235$	$d_3 = 1{\cdot}02334$
$\alpha_1 = 2^\circ 58' 38''$	$\alpha_2 = 12^\circ 54' 30''$	$\alpha_3 = 10^\circ 49' 30''$
$n_1 = 1{\cdot}33351$	$n_2 = 1{\cdot}35110$	$n_3 = 1{\cdot}34567$
$V_1 = 0{\cdot}99$	$V_2 = 498{\cdot}41$	$V_3 = 496{\cdot}02$
$R_1 = 0{\cdot}2324$	$R_2 = 0{\cdot}3576$	$R_3 = 0{\cdot}3565$
$N_1 = 2{\cdot}353$	$N_2 = 1{\cdot}4071$	$N_3 = 1{\cdot}4120$
$V_4 = 499{\cdot}40$	$V_4 - V_3 = +3{\cdot}38$	$\varphi\Delta = 0{\cdot}27$
$R_4 = 0{\cdot}3563$	$R_4 - R_3 = -0{\cdot}0002$	$\varrho\Delta = 0{\cdot}0003$
$N_4 = 1{\cdot}4090$	$N_4 - N_3 = -0{\cdot}0030$	—

$MoO_3 + CH_2OH . CO_2H. \quad t = 25^\circ.$

Molybdänsäure	Glykolsäure	Mischung
$P_1 = 9{\cdot}6069$	$P_2 = 40{\cdot}4302$	
$v_1 = 2000$	$v_2 = 1000$	
$d_1 = 1{\cdot}00119$	$d_2 = 1{\cdot}01006$	$d_3 = 1{\cdot}00423$
$\alpha_1 = 2^\circ 46'$	$\alpha_2 = 5^\circ 47' 45''$	$\alpha_3 = 4^\circ 7' 15$
$n_1 = 1{\cdot}33337$	$n_2 = 1{\cdot}33632$	$n_3 = 1{\cdot}33444$
$V_1 = 1{\cdot}38$	$V_2 = 27{\cdot}52$	$V_3 = 28{\cdot}65$
$R_1 = 0{\cdot}2289$	$R_2 = 0{\cdot}3208$	$R_3 = 0{\cdot}3067$
$N_1 = 2{\cdot}593$	$N_2 = 1{\cdot}4713$	$N_3 = 1{\cdot}5356$
$V_4 = 28{\cdot}90$	$V_4 - V_3 = +0{\cdot}25$	$\varphi\Delta = 0{\cdot}13$
$R_4 = 0{\cdot}3032$	$R_4 - R_3 = -0{\cdot}0035$	$\varrho\Delta = 0{\cdot}0032$
$N_4 = 1{\cdot}5249$	$N_4 - N_3 = -0{\cdot}0107$	—

$MoO_3 + C_2H_5 . CO_2H. \quad t = 25^\circ.$

Molybdänsäure	Propionsäure	Mischung
$P_1 = 11{\cdot}5253$	$P_2 = 442{\cdot}794$	
$v_1 = 1000$	$v_2 = 2000$	
$d_1 = 1{\cdot}00660$	$d_2 = 1{\cdot}01362$	$d_3 = 1{\cdot}01211$
$\alpha_1 = 4^\circ 15' 30''$	$\alpha_2 = 12^\circ 50' 45''$	$\alpha_3 = 10^\circ 51' 45''$
$n_1 = 1{\cdot}33457$	$n_2 = 1{\cdot}35092$	$n_3 = 1{\cdot}34576$
$V_1 = 2{\cdot}00$	$V_2 = 410{\cdot}90$	$V_3 = 410{\cdot}44$
$R_1 = 0{\cdot}2373$	$R_2 = 0{\cdot}3918$	$R_3 = 0{\cdot}3879$
$N_1 = 2{\cdot}368$	$N_2 = 1{\cdot}4223$	$N_3 = 1{\cdot}4294$
$V_4 = 412{\cdot}90$	$V_4 - V_3 = +2{\cdot}46$	$\varphi\Delta = 0{\cdot}24$
$R_4 = 0{\cdot}3879$	$R_4 - R_3 = \pm 0{\cdot}0000$	$\varrho\Delta = 0{\cdot}0003$
$N_4 = 1{\cdot}4269$	$N_4 - N_3 = -0{\cdot}0025$	—

$MoO_3 + C_2H_4 . OH . CO_2H. \quad t = 25^\circ.$

Molybdänsäure	Milchsäure	Mischung
$P_1 = 23{\cdot}0506$	$P_2 = 93{\cdot}8597$	
$v_1 = 2000$	$v_2 = 1000$	
$d_1 = 1{\cdot}00660$	$d_2 = 1{\cdot}02179$	$d_3 = 1{\cdot}01187$
$\alpha_1 = 4^\circ 15' 30''$	$\alpha_2 = 9^\circ 46' 8''$	$\alpha_3 = 6^\circ 14' 23''$
$n_1 = 1{\cdot}33457$	$n_2 = 1{\cdot}34326$	$n_3 = 1{\cdot}33693$
$V_1 = 4{\cdot}00$	$V_2 = 69{\cdot}34$	$V_3 = 72{\cdot}73$
$R_1 = 0{\cdot}2373$	$R_2 = 0{\cdot}3602$	$R_3 = 0{\cdot}3206$
$N_1 = 2{\cdot}368$	$N_2 = 1{\cdot}4876$	$N_3 = 1{\cdot}5153$
$V_4 = 73{\cdot}34$	$V_4 - V_3 = +0{\cdot}61$	$\varphi\Delta = 0{\cdot}14$
$R_4 = 0{\cdot}3360$	$R_4 - R_3 = +0{\cdot}0154$	$\varrho\Delta = 0{\cdot}0014$
$N_4 = 1{\cdot}5413$	$N_4 - N_3 = +0{\cdot}0260$	—

$MoO_3 + C_2H_4.(CO_2H)_2$. $t = 25°$.

Molybdänsäure	Bernsteinsäure	Mischung
$P_1 = 2.6262$	$P_2 = 45.8425$	
$v_1 = 2000$	$v_2 = 1000$	
$d_1 = 0.99814$	$d_2 = 1.01077$	$d_3 = 1.00237$
$\alpha_1 = 1°22'45''$	$\alpha_2 = 6°30'8''$	$\alpha_3 = 3°55'30''$
$n_1 = 1.33272$	$n_2 = 1.33730$	$n_3 = 1.33426$
$V_1 = 0.49$	$V_2 = 32.23$	$V_3 = 32.66$
$R_1 = 0.2295$	$R_2 = 0.3385$	$R_3 = 0.3330$
$N_1 = 2.230$	$N_2 = 1.4814$	$N_3 = 1.4941$
$V_4 = 32.72$	$V_4 - V_3 = +0.06$	$\varphi\Delta = 0.13$
$R_4 = 0.3326$	$R_4 - R_3 = -0.0004$	$\varrho\Delta = 0.0033$
$N_4 = 1.4926$	$N_4 - N_3 = -0.0015$	—

$MoO_3 + C_2H_2(OH)_2.(CO_2H)_2$. $t = 25°$.

Molybdänsäure	Weinsäure	Mischung
$P_1 = 22.3675$	$P_2 = 73.6565$	
$v_1 = 1000$	$v_2 = 1000$	
$d_1 = 1.01554$	$d_2 = 1.02960$	$d_3 = 1.02280$
$\alpha_1 = 5°55'30''$	$\alpha_2 = 8°54'$	$\alpha_3 = 7°44'38''$
$n_1 = 1.33649$	$n_2 = 1.34145$	$n_3 = 1.33930$
$V_1 = 3.93$	$V_2 = 41.26$	$V_3 = 44.74$
$R_1 = 0.2368$	$R_2 = 0.3073$	$R_3 = 0.2965$
$N_1 = 2.348$	$N_2 = 1.5495$	$N_3 = 1.6364$
$V_4 = 45.19$	$V_4 - V_3 = +0.455$	$\varphi\Delta = 0.13$
$R_4 = 0.2913$	$R_4 - R_3 = -0.0052$	$\varrho\Delta = 0.0011$
$N_4 = 1.6190$	$N_4 - N_3 = -0.0174$	—

$MoO_3 + C_2H_3OH.(CO_2H)_2$. $t = 25°$.

Molybdänsäure	Äpfelsäure	Mischung
$P_1 = 23.7564$	$P_2 = 168.079$	
$v_1 = 2000$	$v_2 = 1000$	
$d_1 = 1.00721$	$d_2 = 1.05782$	$d_3 = 1.02442$
$\alpha_1 = 4°24'45''$	$\alpha_2 = 12°47'53''$	$\alpha_3 = 8°20'38''$
$n_1 = 1.33472$	$n_2 = 1.35156$	$n_3 = 1.34038$
$V_1 = 3.49$	$V_2 = 107.66$	$V_3 = 11.015$
$R_1 = 0.2357$	$R_2 = 0.3264$	$R_3 = 0.3141$
$N_1 = 2.604$	$N_2 = 1.5094$	$N_3 = 1.5469$
$V_4 = 111.15$	$V_4 - V_3 = +1.00$	$\varphi\Delta = 0.16$
$R_4 = 0.3152$	$R_4 - R_3 = +0.0011$	$\varrho\Delta = 0.0008$
$N_4 = 1.5441$	$N_4 - N_3 = -0.0028$	—

$MoO_3 + C_3H_4OH.(CO_2H)_3$. $t = 25°$.

Molybdänsäure	Zitronensäure	Mischung
$P_1 = 23.0506$	$P_2 = 89.8126$	
$v_1 = 2000$	$v_2 = 1000$	
$d_1 = 1.00660$	$d_2 = 1.03039$	$d_3 = 1.01472$
$\alpha_1 = 4°15'30''$	$\alpha_2 = 9°25'30''$	$\alpha_3 = 6°32'45''$
$n_1 = 1.33457$	$n_2 = 1.34253$	$n_3 = 1.33737$
$V_1 = 4.00$	$V_2 = 56.66$	$V_3 = 60.10$
$R_1 = 0.2373$	$R_2 = 0.3215$	$R_3 = 0.3065$
$N_1 = 2.368$	$N_2 = 1.5096$	$N_3 = 1.5622$
$V_4 = 60.66$	$V_4 - V_3 = -0.56$	$\varphi\Delta = 0.14$
$R_4 = 0.3043$	$R_4 - R_3 = +0.0022$	$\varrho\Delta = 0.0014$
$N_4 = 1.5661$	$N_4 - N_3 = +0.0039$	—

$MoO_3 + C_6H_5CH_2.CO_2H$. $t = 25°$.

Molybdänsäure	Phenylessigsäure	Mischung
$P_1 = 1.00303$	$P_2 = 11.7486$	
$v_1 = 1000$	$v_2 = 2000$	
$d_1 = 0.99791$	$d_2 = 0.99800$	$d_3 = 0.99798$
$\alpha_1 = 1°13'23''$	$\alpha_2 = 3°3'23''$	$\alpha_3 = 2°36'15''$
$n_1 = 1.33267$	$n_2 = 1.33357$	$n_3 = 1.33327$
$V_1 = 0.16$	$V_2 = 9.92$	$V_3 = 10.05$
$R_1 = 0.2225$	$R_2 = 0.4629$	$R_3 = 0.4433$
$N_1 = 2.395$	$N_2 = 1.5411$	$N_3 = 1.5623$
$V_4 = 10.08$	$V_4 - V_3 = +0.03$	$\varphi\Delta = 0.12$
$R_4 = 0.4439$	$R_4 - R_3 = +0.0006$	$\varrho\Delta = 0.0127$
$N_4 = 1.5614$	$N_4 - N_3 = -0.0009$	—

$MoO_3 + C_6H_5CHOH.CO_2H$. $t = 25°$.

Molybdänsäure	Mandelsäure	Mischung
$P_1 = 18.8094$	$P_2 = 84.7143$	
$v_1 = 2000$	$v_2 = 1000$	
$d_1 = 1.00441$	$d_2 = 1.01704$	$d_3 = 1.00934$
$\alpha_1 = 3°55'30''$	$\alpha_2 = 11°41'45''$	$\alpha_3 = 7°39'15''$
$n_1 = 1.33426$	$n_2 = 1.34783$	$n_3 = 1.33914$
$V_1 = 4.14$	$V_2 = 64.94$	$V_3 = 66.94$
$R_1 = 0.2603$	$R_2 = 0.4359$	$R_3 = 0.4073$
$N_1 = 2.183$	$N_2 = 1.5686$	$N_3 = 1.6298$
$V_4 = 69.08$	$V_4 - V_3 = +2.14$	$\varphi\Delta = 0.14$
$R_4 = 0.4040$	$R_4 - R_3 = -0.0033$	$\varrho\Delta = 0.0016$
$N_4 = 1.6053$	$N_4 - N_3 = -0.0245$	—

$MoO_3 + C_6H_7(OH)_4 . CO_2H.$ $t = 25°.$

Molybdänsäure	Chinasäure	Mischung
P_1 = 10·9809	P_2 = 53·8271	
v_1 = 2000	v_2 = 1000	
d_1 = 1·00146	d_2 = 1·01722	d_3 = 1·00682
α_1 = 2°54′53″	α_2 = 8°17′15″	α_3 = 5°29′
n_1 = 1·33347	n_2 = 1·34027	n_3 = 1·33592
V_1 = 1·85	V_2 = 33·79	V_3 = 35·68
R_1 = 0·2327	R_2 = 0·3531	R_3 = 0·3414
N_1 = 2·381	N_2 = 1·5625	N_3 = 1·6202
V_4 = 35·64	$V_4 - V_3$ = −0·04	φ_Δ = 0·14
R_4 = 0·3327	$R_4 - R_3$ = −0·0087	ϱ_Δ = 0·0025
N_4 = 1·6051	$N_4 - N_3$ = +0·0151	—

$MoO_3 + C_2H_2O_4.$ $t = 25°.$

Molybdänsäure	Oxalsäure	Mischung
P_1 = 12·0676	P_2 = 3·1407	
v_1 = 1000	v_2 = 1000	
d_1 = 1·00708	d_2 = 0·99866	d_3 = 1·00289
α_1 = 4°25′49″	α_2 = 1°51′15″	α_3 = 3°24′15″
n_1 = 1·33474	n_2 = 1·33289	n_3 = 1·33382
V_1 = 2·07	V_2 = 1·56	V_3 = 3·59
R_1 = 0·2426	R_2 = 0·2894	R_3 = 0·2521
N_1 = 2·417	N_2 = 1·5826	N_3 = 2·077
V_4 = 3·63	$V_4 - V_3$ = +0·04	φ_Δ = 0·08
R_4 = 0·2518	$R_4 - R_3$ = −0·0003	ϱ_Δ = 0·0070
N_4 = 2·054	$N_4 - N_3$ = −0·023	—

Konzentrationen. Bei Verwendung grösserer Konzentrationen und womöglich gleichzeitiger Variierung des Molekularverhältnisses der Komponenten würden sich vielleicht erhebliche, besser messbare Änderungen erhalten lassen, aber einer Anordnung der Beobachtungen nach dieser Richtung hin ziehen einmal die begrenzte Löslichkeit der Molybdänsäure und weiter die Rücksicht auf die notwendig einzuhaltende Isohydrie der Säurelösungen sehr enge Grenzen.

Die Versuche mit organischen Säuren liefern nun, wohl wegen des höhern Komplexitätsgrades der entstehenden Verbindungen, zum Teil einen wesentlich andern Befund als die organischen Säuren. Nebenstehend finden sich die bei Volumen, Brechungsexponent und Refraktion beobachteten Abweichungen von der Additivität, sowohl in absoluten Zahlen, wie in Prozenten des für additives Verhalten berechneten Wertes ausgedrückt. Weiter gibt die Tafel die Refraktionsänderungen nach der Formel:

$$MR_4 - MR_3 = \frac{M_1 P_1 (R_1 - R_3) + M_2 P_2 (R_2 - R_3)}{P_1 + P_2}$$

auf Änderungen der Molekularrefraktionen umgerechnet, und endlich noch, zum Vergleich, die früher[1]) an den gleichen Säuregemischen beobachteten Leitfähigkeitsverschiebungen $\Delta_\varkappa$, letztere wiederum in Prozenten der additiv berechneten Leitfähigkeit.

Die Oxysäuren sind, soweit dies nach dem untersuchten Material angängig, mit den entsprechenden nicht hydroxylierten Säuren paarweise zusammengestellt.

In der Volumerfüllung V treten Abweichungen vom additiven Verhalten in beiden Gruppen auf, aber diese Unterschiede wechseln, zum

[1]) Rimbach und Neizert, a. a. O.

Molybdänsäurehydrat +	$V_4 - V_3$	$\frac{V_4 - V_3}{V_4} . 10^2$	$N_4 - N_3$	$\frac{N_4 - N_3}{N_4} . 10^2$	$R_4 - R_3$	$\frac{R_4 - R_3}{R_4} . 10^2$	$R_{M_4} - R_{M_3}$	$\frac{R_{M_4} - R_{M_3}}{R_{M_4}} . 10^2$	$\frac{\Delta_\varkappa}{\varkappa} . 10^3$
Essigsäure	+ 3·38	+ 0·68	+ 0·0030	+ 0·21	— 0·0002	— 0·06	— 0·11	— 0·51	— 9
Glykolsäure	+ 0·25	+ 0·87	— 0·0107	— 0·70	— 0·0035	— 1·16	— 1·28	— 4·92	+ 152
Propionsäure	+ 2·46	+ 0·60	— 0·0025	— 0·17	± 0·0000	± 0·00	— 0·26	— 0·89	+ 23
Milchsäure	+ 0·61	+ 0·83	+ 0·0260	+ 1·69	+ 0·0154	+ 4·58	+ 0·50	+ 1·53	+ 237
Bernsteinsäure	+ 0·06	+ 0·18	— 0·0015	— 0·10	— 0·0004	— 0·12	— 0·20	— 0·50	— 8
Weinsäure	+ 0·45	+ 0·10	— 0·0174	— 1·07	— 0·0052	— 1·80	— 0·74	— 1·71	+ 321
Bernsteinsäure	+ 0·06	+ 0·18	— 0·0015	— 0·10	— 0·0004	— 0·12	— 0·20	— 0·50	— 8
Äpfelsäure	+ 1·00	+ 0·90	— 0·0028	— 0·18	+ 0·0011	+ 0·35	+ 0·05	+ 0·12	+ 281
Phenylessigsäure	+ 0·03	+ 0·30	— 0·0009	— 0·06	+ 0·0006	+ 0·14	+ 0·23	+ 0·34	— 11
Mandelsäure	+ 2·14	+ 3·10	— 0·0245	— 1·53	— 0·0033	— 0·82	— 0·32	— 0·52	+ 325
Chinasäure	— 0·04	— 0·11	— 0·0151	— 0·94	— 0·0087	— 2·62	— 0·80	— 1·29	+ 250
Zitronensäure	+ 0·56	+ 0·92	+ 0·0039	+ 0·25	— 0·0022	— 0·72	+ 0·24	+ 0·43	+ 188
Oxalsäure	+ 0·04	+ 1·10	— 0·0230	— 1·12	— 0·0003	— 0·12	— 0·38	— 1·15	— 10

Teil auch dem Sinne nach und lassen keine allgemeinen Schlüsse ziehen.

Die entsprechenden Änderungen des Brechungsexponenten N der gelösten Substanz in der Mischung finden sich bei allen Oxysäuren bedeutend höher als bei den nicht hydroxylierten. Eine Ausnahme macht bei den Oxysäuren nur die Zitronensäure; anderseits fällt die Änderung bei der Oxalsäure in die Grössenordnung der Oxysäuren.

Die Änderungen der Refraktion geben das klarste Bild. Sie bleiben bei den nicht hydroxylierten Säuren ohne Ausnahme weit unter den höchstmöglichen Versuchsfehlern, sind also praktisch gleich Null zu setzen. Bei allen Oxysäuren hingegen sind die Abweichungen von der Additivität viel grösser. Ihr Vorzeichen wechselt allerdings; bei Milchsäure und Äpfelsäure sinkt die Refraktion im Gemisch, bei den fünf andern Oxysäuren, Glykolsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Chinasäure, Mandelsäure nimmt die Refraktion nach dem Mischen zu. Die Umrechnung auf Molekularrefraktion ändert das Bild der Vorgänge nicht. Man kann also sagen, dass eine zwischen zwei gelösten Substanzen eintretende Komplexbildung sich stets durch eine wesentliche Änderung der spezifischen Refraktion der gelösten Substanz anzeigt, durch ein nicht zu übersehendes Abweichen vom additiven Verhalten nach positiver oder negativer Richtung hin.

Sieht man vom Sinne ab, so gehen diese Änderungen auch mit den Leitfähigkeitsverschiebungen der letzten Spalte parallel. Auch hier bei den nicht hydroxylierten Säuren nur geringfügige, bei Oxysäuren

grosse Änderungen. Der absolute Betrag der Änderungen ist allerdings bei der Leitfähigkeit bedeutend auffälliger als bei der Refraktion.

Ein Einwand lässt sich noch gegen diesen Schluss erheben. Man könnte die beobachteten Refraktionsänderungen einer Verschiebung des Molekularzustandes der gelösten Substanz zuschreiben, die durch die beim Mischen eintretende Verdünnung der Einzellösungen hervorgerufen wäre. Nicht etwa einer Vermehrung der Ionenspaltung, denn eine solche ist bei isohydrischen Lösungen ja ausgeschlossen, aber vielleicht einem anderweitigen Zerfall von in den Lösungen vorhandenen Molekularkomplexen.

Für die Lösungen der organischen Säuren trifft eine derartige Annahme wohl kaum zu, gerade für die Molybdänsäurelösungen ist sie aber nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen. Denn aus Untersuchungen über die Leitfähigkeit und Gefrierpunktserniedrigung von Molybdänsäurelösungen zogen Rosenheim und Bertheim[1]) seinerzeit den Schluss, dass in diesen Lösungen sich verschiedene Hydrate der Molybdänsäure vorfänden, in der Hauptsache wahrscheinlich die Säure $H_2Mo_8O_{25}$. Ein Zerfall dieses hochmolekularen Komplexes in einfachere Hydrate beim Mischen, bzw. Verdünnen der Lösungen wäre immerhin möglich. Ob aber ein dergestalt supponierter Zerfall auf die Refraktion einen Einfluss hat, lässt sich an Hand der oben mitgeteilten Versuche prüfen, denn bei ihnen gelangten Molybdänsäurelösungen der verschiedensten Konzentrationen zur Untersuchung.

Die nachfolgende Zusammenstellung umfasst: den Gehalt p dieser verschiedenen Molybdänsäurelösungen in Grammen MoO_3 für das Liter, die spezifische Refraktion R des gelösten MoO_3, die Molekularrefraktion MR des Körpers MoO_3, und endlich den höchstmöglichen Beobachtungsfehler ϱ_M für MR[2]).

$t = 25^\circ$.

p	22·37	12·08	11·88	11·52	5·763	5·490	4·804	1·313	1·003
R	0·2368	0·2372	0·2357	0·2373	0·2324	0·2327	0·2289	0·2295	0·2225
MR	34·10	34·16	33·95	34·17	33·47	33·51	32·96	33·05	32·04
ϱ_M	0·18	0·32	0·32	0·34	0·67	0·71	0·84	2·96	3·89

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **34**, 435 (1903).

[2]) Die Werte für ϱ_M sind berechnet nach der Formel:

$$\varrho_M = \frac{M}{p}\left[\left(\Delta\left\{n,\left[1+\frac{d}{3}\right]\right\}\right)\left(0{\cdot}1+\frac{2}{p}\right)+0{\cdot}027\right],$$

wo p die Gewichtsmenge gelöster Substanz im Liter bedeutet. Den Ausdruck erhält man, unter geringfügiger Vereinfachung, durch Differentiation des für R aus den (siehe oben) Formeln (5) und (1) kommenden Wertes nach $v, d, P, n-1$, bei gleichzeitiger Einführung der für die Fehler der Versuchswerte oben gegebenen Zahlen.

Die Molekularrefraktion *MR* der gelösten Molybdänsäure erscheint auf den ersten Blick allerdings mit der Verdünnung ständig abnehmend; berücksichtigt man aber den Einfluss der höchstmöglichen Versuchsfehler, so gelangt man zur gegenteiligen Ansicht: die Molekularrefraktion der Molybdänsäure ist in Lösungen verschiedenster Konzentration bemerkenswert konstant und beträgt rund 34. Ein beim Verdünnen von Molybdänsäuredihydratlösungen etwa eintretender Zerfall eines höhern Selbstkomplexes der Molybdänsäure gelangt also in der Molekularrefraktion keineswegs zum Ausdruck, und es bleiben nach dieser Richtung hin die oben gezogenen Schlüsse bestehen.

Es war, wie eingangs erwähnt, die Absicht der vorstehenden Untersuchung, zu prüfen, ob eine in gemischten Lösungen mehrerer Körper sich vollziehende Komplexbildung mit Abweichungen der Volum- bzw. Brechungswerte der gelösten Substanzen vom additiven Verhalten verbunden sei. Nach obigem glauben wir, diese Frage insbesondere für die spezifische Refraktion der gelösten Substanzen bejahen zu müssen; man könnte also auf die Bestimmung dieser Konstante einen qualitativen Nachweis der Komplexbildung gründen. Aber die auftretenden Änderungen der genannten Eigenschaft sind ihrem absoluten Werte nach gering, und ihre einwandfreie Feststellung erfordert daher ein ganz besonderes Mass von Sorgfalt. Für die gewöhnliche Praxis des Laboratoriums wird man besser auf andere, bequemer zu handhabende Verfahren zurückgreifen.

Bonn, Chemisches Institut der Universität.

Bücherschau.

Gesättigte Salzlösungen vom Standpunkte der Phasenlehre von E. Jänecke. IX + 188 S. Halle a/S., W. Knapp, 1908. Preis M. 9.—.

Da bekanntlich van 't Hoff vom Phasengesetz bei seinen Arbeiten keinen besondern Gebrauch zu machen pflegt, so ist die Darstellung des Gebietes der gesättigten Salzlösungen, das er so ausgiebig und fruchtbar bearbeitet hat, vom Standpunkte dieses Gesetzes aus ein dankenswertes Unternehmen. Soweit es sich um die Zusammenstellung des vorhandenen Zahlenmateriales handelt, darf das vorliegende Büchlein gelobt werden. Die allgemeine Einleitung nähert sich indessen dem hier in Betracht kommenden Ideal weniger als wünschenswert wäre.

W. O.

Die Methoden der organischen Chemie. Ein Handbuch für die Arbeiten im Laboratorium, herausgegeben von Th. Weyl. 2. Lieferung, S. 113—208. Leipzig, G. Thieme, 1908.

Diese Lieferung behandelt Lösungsmittel und Kristallisation; Extrahieren und Ausschütteln, Klären, Rühren und Schütteln; Dialysieren usw.; Druckgefässe usw. Sublimation und Bestimmung des Schmelzpunktes, geschrieben von verschiedenen Autoren. Der Standpunkt ist überall der „rein praktische", demgemäss sind sehr zahlreiche Abbildungen von Apparaten mitgeteilt (Fig. 91 steht verkehrt, auch fehlt die Nummer). Die Anordnung lässt an systematischer Übersichtlichkeit zu wünschen übrig.

W. O.

Die elektrischen Eigenschaften und die Bedeutung des Selens für die Elektrotechnik von Chr. Riess. 92 S. Berlin Nikolassee, „Der Mechaniker", 1908. Preis M. 3.—.

Die umkehrbare Widerstandsänderung des Selens in Licht gestattet, eine Beziehung zwischen der elektrischen und der strahlenden Energie herzustellen, welche die Grundlage zahlreicher wissenschaftlicher und insbesondere technischer Anwendungen ist. So wird die vorliegende zusammenfassende Darstellung desjenigen, was bisher bezüglich dieser Eigenschaft und ihrer Anwendungen bekannt geworden ist, vielen willkommen sein. Die Darstellung ist gewissenhaft und sachgemäss, so dass das Buch seinen Zweck gut erfüllt.

W. O.

Anleitung für das organisch präparative Praktikum von F. W. Henle mit einer Vorrede von J. Thiele. XIV + 176 S. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 1909. Preis M. 4.60.

Von den bekannten Anleitungen für denselben Zweck unterscheidet sich die vorliegende zu ihrem Vorteil dadurch, dass sie der Selbsttätigkeit der Praktikanten einen möglichst grossen Anteil zuweist und die präparative Übung gleichzeitig dazu benutzt, um diesem die Kenntnisnahme und Benutzung der wissenschaftlichen Literatur geläufig zu machen. Da er in diesem Stadium seiner Entwicklung be-

reits mehrere Semester chemischer Arbeit nach Anweisung im analytischen Praktikum hinter sich hat, so ist der Zeitpunkt hierfür jedenfalls nicht zu früh gewählt, und man kann die Einrichtung nur loben.

Ebenso muss man loben, dass der Praktikant angehalten wird, das erzielte Präparat wieder zu „verlaborieren", d. h. zur Erwerbung neuer Kenntnisse und Anschauungen zu verbrauchen. Auch darin liegt eine Überwindung vorhandener Nachteile, die auf einem sehr gewöhnlichen pädagogischen Fehler beruht.

Unwillkürlich und sehr leicht versteht nämlich derjenige, der insbesondere einen Massenunterricht zu organisieren hat, hierunter eine Einrichtung, durch welche dem Lehrer die Arbeit möglichst erleichtert und die Bewältigung möglichst grosser Schülerzahlen ermöglicht wird. Ob hierbei der Schüler einiges, ja vielleicht sehr viel verliert, wird dabei nicht beachtet, ja meist überhaupt nicht als Einwand gegen diese oder jene Massnahme empfunden. Die meisten und grössten Fehler unseres elementaren und mittlern Unterrichtes stammen daher. So ist es natürlich auch für den Präparatenunterricht am einfachsten, genaue Rezepte drucken zu lassen, nach denen der Praktikant seine Produkte herstellt und so die Tätigkeit des Unterrichtenden auf ein Minimum zu beschränken. Dies ist die Tendenz der verbreitetsten Bücher solcher Gattung.

Demgegenüber verdient die hier festgehaltene Methode, den unerschöpflichen Segen des persönlichen Unterrichtes bereits auf dieser Stufe zur Geltung zu bringen, das wärmste Lob, und wenn der Berichterstatter sich noch mit der Leitung eines Unterrichtslaboratoriums zu plagen hätte, würde er sicherlich alsbald dieses Buch, das mehr ist als ein chemisches Kochbuch, einführen. *W. O.*

Die Stereochemie von A. W. Stewart. Deutsche Bearbeitung von K. Löffler. XVI + 478 S. Berlin, J. Springer. Preis M. 12.—.

Die englische Ausgabe dieses in der Ramsayschen Sammlung erschienenen Werkes ist seinerzeit angezeigt worden. So bleibt hier nur übrig, zu berichten, dass die deutsche Ausgabe durch zwei Kapitel vermehrt worden ist, die sich auf die fundamentale Erscheinung der Waldenschen Umwandlung und auf die Beziehungen zur Gärung beziehen.

Die Übersetzung liesst sich flüssig und scheint fehlerfrei. *W. O.*

Affinitätsmessungen an schwachen Säuren und Basen von H. Lundén (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, XIV. Bd., 1. bis 3. Heft). 110 S. Stuttgart, F. Encke 1908.

Der im Titel genannte Gegenstand hat, abgesehen von seinem theoretischen Reiz, ein besonderes Interesse dadurch, dass es sich bei fast allen physiologischen Reaktionen um sehr schwache Säuren und Basen handelt, so dass die sichere Beurteilung der in tierischen (oder pflanzlichen) Flüssigkeiten vorliegenden Verhältnisse früher überhaupt nicht möglich war und erst durch die Forschungen der Allgemeinen Chemie auf eine wissenschaftliche Grundlage gestellt worden ist. In der vorliegenden Bearbeitung findet man die theoretischen Grundlagen, wie die experimentellen Prüfungen dieser besondern Gleichgewichte sachgemäss von einem Forscher dargelegt, der selbst an der Erweiterung und Befestigung dieser Grundlagen mitgearbeitet hat. *W. O.*

The nature of enzyme action by W. M. Bayliss (Monographs on biochemistry). 90 S. London, Longmans, Green & Co., 1908. Preis 3 sh.

In einer Reihe von kurzen Kapiteln behandelt der Verfasser: Katalyse im allgemeinen; Enzyme als Katalysatoren; chemische und physikalische Eigenschaften der Enzyme; allgemeine Methoden der Herstellung; Umkehrbarkeit der Enzymwirkung; Reaktionsgeschwindigkeit; Verbindung zwischen Enzym und Substrat; Co-Enzyme und Anti-Enzyme; Zymogene, Oxydationsvorgänge und einige komplexe Systeme. Allgemeine Schlüsse.

Die Behandlung ist präzis und klar und, soweit der Berichterstatter geprüft hat, sachgemäss. Wir haben es daher mit einem wertvollen Hilfsmittel zur Einführung in das ebenso interessante wie verwickelte Gebiet zu tun. *W. O.*

Die englischen elektrochemischen Patente von P. Ferchland (Monographien über angewandte Elektrochemie, XXXII. Bd.). Zweiter Band: Elektrothermische Verfahren und Apparate; Entladungen durch Gase. 191 S. Halle a. S. W. Knapp, 1908. Preis M. 9.60.

Den Lesern der Zeitschrift sind die brauchbaren Hilfsmittel des Verfassers bereits aus mehrern Anzeigen bekannt; so darf ein Hinweis auf den im Titel angegebenen Inhalt genügen, um aufmerksam darauf zu machen, dass es sich hier zum Teil um sehr wichtige und interessante Gebiete handelt. *W. O.*

Die Stereoskopie und das Stereoskop in Theorie und Praxis von F. Stolze. Zweite, vervollständigte Auflage (Enzyklopädie der Photographie, Heft 10). 155 S. Halle a. S. W. Knapp, 1908. Preis M. 5.—.

Das Büchlein enthält eine sehr zweckmässige Mischung von Theorie und Praxis. Von erster so viel, dass auch der etwas vorgebildete Naturwissenschaftler befriedigt sein wird, während dem Anfänger reichlich, aber nicht zu viel Belehrung, dazu in klarer und angenehmer Form, vermittelt wird. An Praxis enthält es so viel, als einer braucht, der über die ersten Elemente des Photographierens hinausgekommen ist. So wird jeder das seine finden, und derjenige, welcher bisher das kleine Mehr an Mühe scheute, den Mut gewinnen, seine Aufnahmen stereoskopisch zu machen. Wie sehr viel mehr insbesondere der Künstler in einem Stereoskop zu sehen bekommt, das den ganzen Charakter und Reiz der Oberflächen mit ihrer spezifischen Reflexion, sowie des durchsichtigen Materials wiedergibt, als in einer Einzelaufnahme, weiss nur der, der beides versucht hat. *W. O.*

Malmaterialienkunde als Grundlage der Maltechnik von A. Eibner. XXIII + 480 S. Berlin, J. Springer 1909. Preis M. 12.—, geb. M. 13.60.

Das Interesse für die technische und chemische Seite der Malerei, das seit dem Auftauchen der sogenannten Renaissance durch eine schiefe und unfruchtbare Ästhetik verdrängt worden war, beginnt in unserer so vielfach fruchtbaren Zeit gleichfalls reger und erfolgreicher zu werden. Zwar ist die Anzahl der Forscher, die sich mit den hier auftretenden Fragen beschäftigen, noch nicht gross; doch zeigen die von ihnen erlangten Ergebnisse bereits, wie ausgiebig die naturwissenschaftlichen Methoden sowohl für die Beurteilung der Vergangenheit, wie für die Gestaltung der Zukunft wirksam sind. Dass die Kunsthistoriker (mit ganz wenigen

Ausnahmen) von diesen neuen Hilfsmitteln nichts wissen wollen, sei nur der Ordnung wegen notiert, da es sich erwarten liess.

Das vorliegende Werk ist von einem Chemiker geschrieben, der mit ererbtem wie amtlichem Interesse sich den vorliegenden Fragen zugewendet hat, und enthält eine grosse Menge wertvollen Materials, das zum Teil vom Verfasser selbst beschafft worden ist. Indessen verfügt dieser anscheinend nicht oder nicht genügend über Kenntnisse aus der physikalischen Chemie, so dass fundamentale Vorgänge, wie z. B. das Trocknen der Malöle, nicht sachgemäss dargestellt werden. Dieses beruht bekanntlich auf der Bildung eines Autokatalysators, dessen Entstehung durch die Anwesenheit von Blei- und Manganverbindungen sehr beschleunigt wird, aber auch von selbst langsam an der Luft, schneller bei erhöhter Temperatur und im Licht erfolgt. Damit ist die gesamte Theorie des Firnismachens auf kaltem und heissem Wege sowie durch Belichtung mit Quecksilberlicht (das durch Gleichstrom und nicht, wie der Verf. angibt, durch einen Induktionsapparat betätigt wird) gegeben, und der Maler weiss auch, dass er sein Bild möglichst im Dunkeln halten muss, wenn es „nass" bleiben soll, und warum es in der Sonne so schnell „trocknet". Auch Terpentinöl, inbesondere altes ozonhaltiges, erzeugt jenen Oxydationskatalysator.

Auch die mehr physikalischen Teile lassen zu wünschen übrig; so enthält das Kapitel über das Decken der Farbstoffe manchen zu beanstandenden Punkt. Die Rolle der totalen Reflexion hierbei ist vom Verf. anscheinend nicht erkannt worden.

So muss bei aller Anerkennung für das Geleistete doch der Wunsch ausgesprochen werden, der Verf. möge behufs einer spätern Neuausgabe sein Werk einer sorgfältigen Überarbeitung unterziehen. *W. O.*

Thermodynamique par H. Poincaré. Rédaction de J. Blondin. 2 éd. revue et corrigée. XIX + 458 S. Paris, Gauthier-Villars 1908.

Die geistvolle und originale Darstellung der Thermodynamik durch den berühmten Forscher ist längst als klassisch anerkannt worden und hat dazu geholfen, den gedanklichen Kern dieser glänzendsten und fruchtbarsten aller theoretischen Wissenschaften aus seiner analytischen Schale herauszuklauben. Die vorliegende zweite Auflage scheint nicht wesentlich von der ersten verschieden zu sein; wenigstens hat der Berichterstatter derartiges nicht gefunden. Insbesondere fehlt am Schluss die Erwähnung der letzten grossen Arbeit von Willard Gibbs über die statistische Mechanik. *W. O.*

Die Diapositivverfahren von G. Mercator (Enzykl. der Photographie, Heft 27). 2. Aufl. 81 S. Halle a. S. W. Knapp 1908. Preis M. 2.—.

Der Berichterstatter hat sich an einzelnen Fällen überzeugen können, dass die mitgeteilten Anleitungen sachgemäss und zutreffend sind und ein leichtes und sicheres Arbeiten ermöglichen. Da Projektionsbilder für fast alle wissenschaftlichen Zwecke brauchbar, zum Teil [illegible]st notwendig sind, so wird das Schriftchen vielen Nutzen stiften können. *W. O.*

Über die Kompressibilitätskoeffizienten von Flüssigkeiten.

Von

W. A. Suchodski.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 6. 10.)

I.

Vorliegende Experimentaluntersuchung ist auf Anregung und unter unmittelbarer Leitung von Herrn Prof. Dr. W. A. Kistiakowsky ausgeführt. Es ist ein einfaches Verfahren für Bestimmung der Kompressibilitätskoeffizienten[1]) β ausgearbeitet und auf verschiedene Flüssigkeiten bei ihren normalen Siedetemperaturen angewandt worden.

Obgleich Bestimmungen von β seit langer Zeit ausgeführt werden, haben wir nur ein lückenhaftes Zahlenmaterial; van der Waals[2]) schreibt: „Um das Gesetz auch für den Zusammendrückbarkeitskoeffizienten einer Prüfung unterwerfen zu können, fehlt es an Material". Einige Angaben stammen aus der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts, als alle exakten Messungen noch auf grosse Schwierigkeiten stiessen; zahlreiche andere Daten beziehen sich nicht auf chemisch-homogene Körper, sondern auf Paraffinöl, Mandelöl u. dgl.; eine dritte Reihe von Bestimmungen ist auch nicht einwandfrei, obgleich an bestimmten Verbindungen angestellt, weil die angewandten Substanzen entweder nicht gereinigt waren[3]) oder dank der angewandten unvollkommenen Darstellungsmethode nicht als rein anzusehen sind[4]). Die verschiedenen Druckgrenzen gestatten keine Vergleiche selbst für den Fall, dass in jeder Beziehung musterhafte Bestimmungen vorliegen. Zur Illustration diene folgende Tabelle:

---

[1]) Den Kompressibilitätskoeffizient bezeichne ich immer mit β.

[2]) Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. II. Aufl. (1899). I. Teil. 168.

[3]) Röntgen, Wied. Ann. **44**, 1 (1891).

[4]) Amagat, Ann. Chim. Phys. **11**, 520 (1877) spricht selbst: „J'ai retiré de l'essence de pétrole par destillation une portion passant complètement entre 30—35°, qui doit être essentiellement composé d'hydrure d'amylen etc.

Tabelle 1.

Substanz	Autor	t	p_1-p_2	$\beta.10^6$
	Tait	12°	0—450	73
C_2H_5OH	*Barus*	12	150—400	78[1])
	Amagat	12	8·5—37·2	99[1])
$CHCl_3$	*Amagat*	100	19—34	206
	Grimaldi	100	—	288[1])
CH_3OH	*Amagat*	14·7	8·5—37·1	104
	Röntgen	14·7	1—8	117[1])

Stöchiometrische Beziehungen sind für β kaum gefunden [2]). Systematische Bestimmungen von β sind auch nicht zahlreich: es wären nur Arbeiten von Amagat (verschiedene organische Flüssigkeiten), von de Heen (Ester), von Röntgen (Alkohole), von Bartolli (Paraffine) und von Eleneff (Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe) zu nennen.

II. Apparatur.

Der Apparat, mit welchem diese Arbeit ausgeführt wurde, ist ein wenig abgeändertes Sympiëzometer von Oersted-Röntgen, der grössern Drucken nicht ausgesetzt werden kann, aber die Möglichkeit bietet, jederzeit das Innere zu sehen. Der Beobachter sieht während des Versuches, ob die Oberfläche des Meniskus rein ist (Verunreinigungen des Quecksilbers können bei den andern Methoden grosse Fehler hervorrufen), ob die Meniskusverschiebung kontinuierlich ist. Immer, hauptsächlich aber bei zähen Flüssigkeiten, ist das Haften einzelner Tropfen an der Kapillarwand und das Zerreissen des Quecksilberfadens zu befürchten. Beim optischen Verfahren kann der Beobachter diese Unzuträglichkeiten sehr leicht beseitigen. Um solche Tropfen zu entfernen oder die Wiedervereinigung des abgetrennten Quecksilberfadens zu erreichen, genügt eine geringe plötzliche Druckänderung.

Ich habe das Sympiëzometer so abgeändert, dass es grössere Drucke ertragen konnte, möglichst einfach war und leicht in einen Wasser- oder Dampfthermostat untergebracht werden konnte. Der Apparat, dessen ich mich bediente, ist in Fig. 1 abgebildet.

Ein starkwandiges Glasrohr A ($2R = 18$ mm; $2r = 13$ mm; $L = \sim 300$ mm) wurde unten zugeschmolzen, am obern, etwas ausgeweiteten Ende von einem hohlen eisernen Zylinder B ($2R = 40$ mm; $2r = 30$ mm; $h = 60$ mm) umschlossen. Das aufgeschraubte Verschlussstück C des Zylinders war durch eine Kupferkapillare K mit dem Druckerzeuger, einer CO_2-Bombe verbunden. Im Glasrohr A hing an zwei eisernen

[1]) Diese Werte sind extrapoliert.

[2]) Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie II. Aufl. (1903). Bd. I, 396.

Drähten ein kleines, mit Quecksilber gefülltes Probierrohr G, in welchem das untere Ende des Piëzometers D mittels eines übergeschobenen Gummirohres F zentriert wurde. Das Piëzometer kommunizierte mit dem Druckraum durch kleine Öffnungen im Probierröhrchen, durch die auch die Aufhängedrähte gingen.

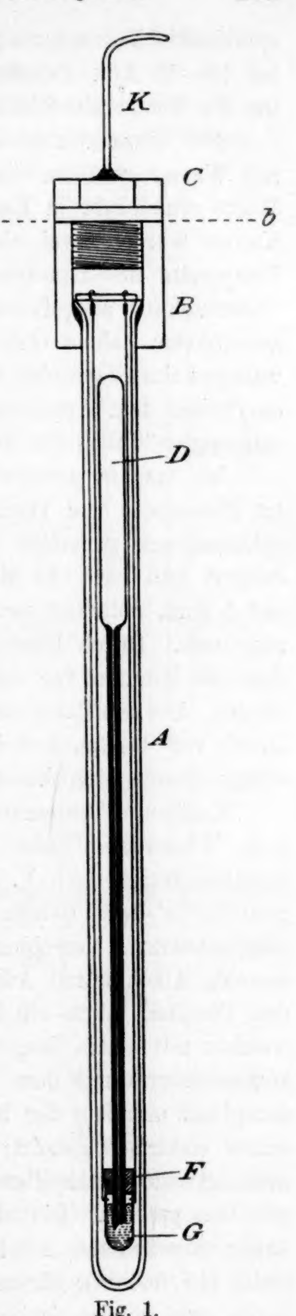


Fig. 1.

Bei Wahl des Glases für das Rohr A stiess ich auf Schwierigkeiten. Nach langen Versuchen fand ich, dass „Wasserstandsröhre“ der Firma Rüting (St. Petersburg) bei $2R = 18$ mm und $2r = 13$ mm einen einseitigen Druck von 25 Atm. verträgt. Ich habe nur bei Drucken bis 19·5 Atm. gearbeitet.

Um eine dichte Verbindung zwischen dem Eisen und Glas zu erzielen, wandte ich zwei verschiedene Verfahren an. Für Versuche bei Zimmertemperatur und 35° zog ich auf das Rohr vor dem Hineinführen in den Zylinder B einen Bleiring; nach vorsichtigem, aber kräftigem Hineinpressen wurde der Zwischenraum mit wenig Marineleim bestrichen. Um Marineleim vor dem Angriffe durch Äther zu schützen, deckte ich den Zwischenraum aussen mit einem Kitt aus Gips und Wasserglas. Bei meinen spätern Versuchen fand ich, dass ein Stück Gummirohr die beste Zwischenlage ist[1]). Beim Zuschrauben des Apparates bei $b—b'$ wurden auch Bleidichtungen angewandt.

III. Thermostat.

Die grössten Fehler bei der β-Messung rühren von Temperaturänderungen her. Die einer Temperaturerniedrigung von 1° ent-

[1]) Nach Beendigung meiner Versuche las ich, dass W. Ramsay diese Dichtung schon seit Jahren benutzt. Vergangenes und Künftiges aus der Chemie. Leipzig 1909. 13.

sprechende Volumenverminderung gleicht einer Volumenverminderung bei 10—13 Atm. Druckerhöhung. Ich bediente mich zweier Verfahren, um die Temperaturfehler möglichst zu vermindern.

Bei Zimmertemperatur tauchte ich mein Sympiëzometer in einen mit Wasser gefüllten Glaszylinder (ca. 5 Liter), der, mit einer Schicht Watte umwickelt, in Karton gehüllt und oben geschlossen wurde. Im Karton wurden zwei viereckige Beobachtungsfenster angebracht. Die Temperatur des Untergeschosses des Laboratoriums, in welchem diese Untersuchung ausgeführt wurde, war recht konstant, wie aus den unten angeführten Zahlen ersichtlich ist. Die kleinen Temperaturänderungen während eines Versuches wurden an einem Beckmannschen Thermometer, das neben dem Apparate ins Wasser getaucht war, abgelesen. Sie betragen gewöhnlich für 40—100 Minuten 0·00—0·09°.

Ich machte gewöhnlich drei Ablesungen der Lage des Meniskus im Piëzometer und Thermometer: die erste Ablesung wurde bei Atmosphärendruck gemacht; dann wurde der Druck auf 18—19 Atm. gesteigert und nach 40 Minuten abgelesen; dann wurde der Druck bis auf 1 Atm. reduziert und nach weitern 40 Minuten die Meniskuslage abgelesen. Durch Kontrollversuche bei 35° habe ich mich überzeugt, dass 40 Minuten für den Temperaturausgleich im Sympiëzometer genügten. Aus den Daten der ersten und dritten Ablesung wurde die einem Druck von 1 Atm. und der Temperatur zur Zeit der zweiten Ablesung entsprechende Meniskuslage interpoliert.

Konstante Temperaturen bei 35 und 100° wurden durch Äther, resp. Wasserdampfbäder hergestellt. Der gläserne Mantel eines Dampfdichteapparates nach V. Meyer wurde in Asbestpapier und Zinkblech gehüllt; in dem Belage wurden zwei viereckige Beobachtungsfenster ausgeschnitten. Verschlossen wurde der Mantel durch einen mit Ammoniak, Alkohol und Äther vielmals extrahierten Korkpfropfen. Durch den Pfropfen führte ein langer, fast bis zu Boden reichender Vorstoss, welcher mit einem langen Kühler verbunden wurde; der Dampfraum kommunizierte mit dem Vorstoss durch ein Seitenloch. Beim Ätherdampfbad mündete der Kühler in ein $CaCl_2$-Rohr. Dieser Thermostat wurde elektrisch geheizt; der Wasserdampfthermostat wurde unter Benutzung von Glaskapillaren oder Porzellanperlen, als Siedeerleichterer, mit Gas geheizt. Die elektrische Heizung bestand aus einer in den Äther eingetauchten, mit Rheotandraht (ca. 5 Ohm) umwickelten Schieferplatte (40 . 50 mm); Stromstärke 2—3 Amp. Die Zuleitungsdrähte waren durch zwei konzentrische Glasröhren isoliert. Direkte Beleuchtung des Apparates wurde tunlichst vermieden.

Das Sympiëzometer hing im Dampfbade an der Kupferkapillare, durch die es mit der CO_2-Bombe kommunizierte.

Die Temperaturkorrektionen (bei 35 und 100°) berechnete ich aus den Barometerablesungen. Ich habe für Äther $t = 34{\cdot}97^{0}$ (unter 760 mm)[1] und die Korrektionskonstante $c = 0{\cdot}0065$[2] angenommen.

Parallel mit den β-Bestimmungen können leicht auch solche des spezifischen Gewichtes ausgeführt werden. Das Volumen und Gewicht des Piëzometers ist bekannt, und drei Wägungen (man muss auch das Quecksilber, das in der Kapillare ist, wägen) geben das spez. Gewicht.

Der angewandte Äther von Kahlbaum (über *Na* destilliert) stand sehr lange über *Na* und wurde über *Na* direkt in die Vorratsfläschchen überdestilliert. Für jeden Versuch wurde möglichst eine neue, frisch destillierte Portion benutzt.

Mancherlei Hindernisse störten bei 100°. Einzelne Wassertropfen, die sich auf dem Mantel und Sympiëzometer kondensierten, erschwerten die Ablesungen. Zum Wegspülen dieser Tropfen habe ich einen (in Fig. 2 abgebildeten) Spüler konstruiert. Wenn man die Luft durch *B* einbläst, so steigt im Rohre *D* siedendes Wasser, das aus einem sehr kleinen Loche *C* noch nicht ganz ausfliessen konnte, und bespült das Sympiëzometer.

D B A C

Fig. 2.

IV. Piëzometer.

Mein Piëzometer besteht aus einem zylindrischen Gefäss ($2R = 11$ mm; $L = 85$ mm), das in ein kapillares Rohr ($2R = 5$ mm; $2r = 0{\cdot}66$ mm; $L = 220$ mm) mit Millimeterteilung ausmündet. Die Volumenbestimmung wurde durch Auswägen mit Quecksilber ausgeführt. Alle Volumina sind hier in g Quecksilber bei 20·6°

---

[1]) Beilstein, Handbuch. III. Aufl. I. Bd. 293.

[2]) Landolt, Tabellen. II. Aufl. Tab. 177.

ausgedrückt, bezogen auf den luftleeren Raum. Das Volumen des Piëzometers bis zur 0-Marke bei 20·6° ist zu 76·0432 + 0·0013 g bestimmt. Die Kapillare wurde mittels eines Quecksilberfadens von ca. 40 mm Länge kalibriert; die Meniskuskorrekturen wurden berücksichtigt.

Tabelle 2.

Das Gewicht des Quecksilberfadens von 10 mm Länge	Strichmarken der Kapillare
0·0469 g	00— 40 mm
0·0469 g	40— 80 „
0·0467 g	80—120 „
0·0465 g	120—160 „
0·0466 g	160—200 „

V. Manometer.

Zur Druckbestimmung diente ein nach Ostwald-Luther[1]) konstruiertes, aber ein wenig modifiziertes Luftmanometer mit zwei luftgefüllten Röhren: das eine für Messungen von 1·8 Atm., das andere von 5 Atm., da mit einem Rohr, das die Drucke von 1·8 Atm. ablesen lässt, keine genügende Ablesegenauigkeit bei höhern Drucken erreichbar ist. Das Verhältnis des Volumens der Kapillare zu der des Reservoirs betrug fürs erste 1 : 1, fürs zweite 1 : 5. Das eiserne Manometergefäss ($2R$ = 60 mm; $2r$ = 40 mm; H = 120 mm) wurde mit Quecksilber gefüllt. Ein gasdichter Verschluss des Manometers, sowie auch des Sympiëzometers ist durch die Konstruktion des Deckels (konzentrische Rinnen) und die Bleiringe gewährleistet. Die Manometerröhren wurden in den Deckel mit Marineleim eingekittet.

Zur Kalibrierung wurden an die obern Enden der Manometerröhren Glashähne angeschmolzen; ihr freies Ende war sehr fein ausgezogen. Die Röhren wurden mit Quecksilber gefüllt, das je nach Bedarf in ein Wägegläschen ausgelassen wurde; das Ende der Kapillare befand sich immer unter Quecksilber. Die Meniskuslage und die Lage zweier benachbarter Teilmarken der Manometerröhren (sie waren von 5 : 5 mm geteilt) wurden mit einem Genfer Kathetometer bestimmt; mittels Nonius konnten noch 0·05 mm abgelesen werden. Die Temperatur des Quecksilbers wurde mittels eines in 0·1° geteilten Thermometers bestimmt und die entsprechenden Korrektionen an den Kalibrationsergebnissen angebracht; die Kalibration ist bei 18° ausgeführt, und die Resultate der Wägungen sind auf den luftleeren Raum bezogen. In folgenden Tabellen bedeutet m die Meniskuslage und p das Gewicht des Quecksilbers.

---

[1]) Messungen. 2. Aufl. 122.

Tabelle 3.

Rohr 1 : 1.

m	p	m	p	m	p	m	p
1·290	0·0000	14·910	3·4027	40·240	9·7182	20·140	0·0000
5·005	0·9435	20·075	4·6915	45·175	10·9372	25·145	1·2488
9·065	1·9411	21·555	5·0621	52·050	12·6215	30·330	2·5510
12·105	2·6985	35·720	8·6015	—	—	35·090	3·7356

Tabelle 4.

Rohr 1 : 5.

m	p	m	p	m	p	m	p
— 5·920	0·0000	6·150	1·1807	18·340	2·4345	35·255	0·3149
— 4·910	0·1022	8·320	1·3936	22·990	2·8491	38·185	0·6111
— 2·210	0·3632	10·185	1·5749	25·220	3·0729	40·285	0·8271
— 0·120	0·5709	12·145	1·7689	29·325	3·4810	44·475	1·2490
2·005	0·7800	13·250	1·9283	—	—	46·935	1·5025
4·190	0·9905	16·420	2·1923	32·140	0·0000	49·545	1·7612

Beim Anfüllen des Manometers wurde das untere Ende des Rohres mit einem Z - ähnlichen, zur Hälfte mit Quecksilber gefüllten Gefäss, das letzte, mit einer $CaCl_2$- und Natronkalksäule und H_2SO_4-Waschflasche verbunden. Das obere ausgezogene Ende der Kapillare wurde mittels eines mit Chlor- und Natronkalk gefüllten U-Rohres mit einer vom Elektromotor getriebenen Ölpumpe verbunden. Die Luft wurde 40 Minuten lang durch das ganze System durchgesogen; danach der untere Teil des Manometerreservoirs bis eine Marke durch Aufheben des Z-Rohres mit Quecksilber gefüllt; unten das verbindende Gummirohr festgequetscht; oben das ausgezogene Ende abgeschmolzen. Nach dem Anfüllen beider Röhren wurde das untere Gummirohr im Manometergefäss unter Quecksilber entfernt. Die Röhren sind oben etwas erwärmt, um dem Eintritt ungereinigter Luft vorzubeugen. Das Gefäss wurde vorsichtig zugeschraubt, ohne Anwendung von Vaseline oder anderer Schmiermittel, und in einen hölzernen Kasten mit zwei Fenstern gebracht. Im Kasten hing zwischen den Röhren ein in 0·1° geteiltes Thermometer.

Um das Gesamtvolumen der eingeführten Luft und das Volumen von der letzten Marke der Kalibration bis an das zugeschmolzene Ende genau zu bestimmen, graduierte ich mein Manometer mittels eines offenen Quecksilbermanometers, das bis 5 Atm. Überdruck reichte. Beim zweiten Anfüllen wurde das letzte auch durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt. Bei der Eichung wurden die Niveauerniedrigungen im Manometergefäss, Kapillardepressionen und Temperaturkorrektionen in Betracht gezogen. Vor den Ablesungen wurde 20 Minuten gewartet.

Die Ergebnisse der Eichung sind aus folgender Tabelle zu ersehen. H bedeutet Gesamtdruck, m Strichmarken der Manometerröhre, v Volumen der Luft bis zur letzten Marke der Kalibration, w Volumen von der letzten Marke bis zum zugeschmolzenen Ende und W aus den erhaltenen Daten berechnetes Volumen der ins Rohr eingeführten Luft bei 760 mm und -272° ($+1^{\circ}$ abs. Sk.) in g Quecksilber.

Tabelle 5.

Rohr	H mm	t°	m	v g Hg	w g Hg	W g Hg
Erstes Anfüllen des Manometers.						
1 : 1	3386	19·1°	20·180	4·718	0·530	0·0801
	4354	19·1°	15·490	3·545		
	2894	19·1°	23·700	5·597		
1 : 5	3671·5	19·0°	50·480	5·616	0·196	0·0965
	4568·5	19·0°	39·110	4·470		
	4809	18·8°	36·750	4·230		
Zweites Anfüllen des Manometers.						
1 : 1	3004	17·8°	24·710	5·849	0·398	0·0851
	4062	17·9°	18·230	4·232		
	2392	17·0°	31·035	7·435		
1 : 5	3973·5	17·7°	51·430	5·710	0·105	0·1049
	4350	17·9°	46·445	5·216		
	4845	17·9°	41·085	4·672		

Die Abweichungen vom Boyle-Mariotteschen Gesetz sind berücksichtigt.

VI. Arbeitsweise.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wurde in ein breites, gut getrocknetes und mit Korkpfropfen luftdicht geschlossenes Probierrohr gegossen. Der Korkpfropfen hatte zwei Bohrungen: eine für die Piëzometerkapillare, die andere war unter Zwischenschaltung eines $CaCl_2$-U-Rohres mit der Luftpumpe verbunden. Die Flüssigkeit wurde etwas erwärmt und die Luft ausgepumpt. Nach gründlichem Auspumpen wurde die Piëzometerkapillare in die Flüssigkeit eingetaucht, und die Luftpumpe abgestellt. Blieb im Piëzometer noch ein Bläschen, so wurde nochmals das Verfahren wiederholt, oder das Bläschen durch vorsichtiges Erwärmen ausgetrieben. Danach wurde das Ende der Kapillare in ein kleines mit Hg gefülltes Probierröhrchen eingeführt und das Piëzometer vorsichtig (in einem grossen Probierrohr auf dem Wasserbade) etwas über die Beobachtungstemperatur erwärmt. Die überflüssige Flüssigkeit wurde durch Hg ersetzt, und der Meniskus ungefähr in der Mitte der Kapillare eingestellt. Danach wurde das Piëzo-

meter in den Druckapparat gebracht, das Verschlussstück zugeschraubt, die Kupferkapillare in die Verbindungsmuffe eingelötet und der Druckapparat in den Thermostaten montiert. Wurde bei Zimmertemperatur gearbeitet, so wurde der Apparat zwei Stunden sich selbst überlassen. Die einzelnen Ablesungen folgten einander in Abständen von 40 Min. Während des Versuches wurde der Apparat nicht beleuchtet zwecks Ausschaltung der schädlichen Strahlungswärme des Lämpchens. Wurde die Flüssigkeit bei oder über ihrem Siedepunkt untersucht, so mussten die ersten Ablesungen bei einem erhöhten Druck ausgeführt werden, damit keine störenden Bläschen entstehen konnten. Eine Piëzometerfüllung diente gewöhnlich zu drei Beobachtungen. Alle Längenmessungen sind mit einem Genfer Kathetometer auf $\pm$ 0·05 mm ausgeführt.

VII. Präparate.

C_2H_5Br, $C_2H_5OC_2H_5$ (über Na destilliert), C_6H_6 (thiophenfrei), C_6H_5Cl sind von Kahlbaum bezogen.

$C_2H_5OC_2H_5$ wurde nach längerm Stehen über Na wieder über Na destilliert. Zu jeder Füllung diente eine frisch überdestillierte Portion.

C_2H_5Br wurde mit P_2O_5 getrocknet und überdestilliert. Siedepunkt (alle Siedepunkte sind auf 760 mm reduziert) 38·5°.

C_6H_6 wurde dreimal über Na ausgefroren.

C_6H_5Cl und C_6H_5F sind über geschmolzenem $CaCl_2$ getrocknet und überdestilliert. Siedepunkt C_6H_5Cl 131·0 bis 131·8°; C_6H_5F 84·5 bis 84·6°. Fluorbenzol ist von der Firma König-Leipzig bezogen.

Das Trimethyläthylen, $(CH_3)_2C{:}CH(CH_3)$, ist im organisch-chemischen Laboratorium des St. Petersburger Polytechnikums nach der Methode von Erdmann[1]) hergestellt; für liebenswürdige Überlassung dieses Präparates spreche ich dem Herrn Assistent D. Monastyrski auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus.

Selbst das im zugeschmolzenen Rohre aufbewahrte Trimethyläthylen bildet bei Berührung mit Hg bekanntlich einen schwarzen Niederschlag; in der Piëzometerkapillare verhinderte dieser Niederschlag die Ablesungen; deshalb musste ich für jede Füllung eine neue, frisch über Na destillierte und eo ipso sich von den andern unterscheidende Fraktion benutzen. Die für Versuche bei 16° angewandte Fraktion siedete bei 37·2°, und die Fraktion für Beobachtungen bei 35° hatte Siedepunkt 36·4 bis 36·9°.

Die Präparate wurden in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrt.

---

[1]) Präparatenkunde **2**, 50 (1894).

VIII. Ergebnisse der Messungen.

Die Resultate der Versuche sind in folgenden Tabellen gegeben, wo B der Barometerstand in mm, t^0 die Temperatur, π die Piëzometerablesungen in cm, m, t_m, V_m und P_m die Manometerablesungen, Temperatur, Volumen in g Hg und Druck in Atmosphären der im Manometer eingeschlossenen Luft, H Druckkorrektionen (Niveauerniedrigungen und -erhöhungen, Temperatur- und Depressionskorrektur) in Atmosphären, W die relative Volumenverminderungen, ΔP die Druckdifferenz in Atmosphären, β der scheinbare Kompressibilitätskoeffizient ist.

Die Daten der Tabellen 6, 7 (erste Spalte), 8, 9, 10, 11, 12 (Bromäthyl) sind bei Versuchen mit dem ersten Manometer erhalten, die der Tabellen 7 (ausser erster Spalte), 12 (Amylen), 13, 14 mit dem zum zweiten Mal gefüllten Manometer.

Messungen bei Zimmertemperatur.

Tabelle 6.

	$(C_2H_5)_2O$		C_2H_5Br			
B'	747·0	741·1	762·0	762·0	762·0	760·8
t'	12·330	12·032	13·680	13·730	13·800	13·615
π'	10·690	10·045	10·230	10·390	10·530	10·130
t''	12·460	12·185	13·700	13·770	13·805	13·790
π''	6·147	6·335	6·995	7·150	7·215	7·240
t_m	12·8	13·8	14·4	15·0	14·5	14·8
m	6·940	9·315	7·390	7·345	7·345	7·470
V_m	1·454	1·686	1·499	1·494	1·494	1·506
P_m	18·83	16·31	18·38	18·49	18·44	18·31
H	0·384	0·396	0·392	0·390	0·392	0·391
t'''	12·032	—	13·730	13·800	—	—
π'''	10·045	—	10·390	10·530	—	—
Δt	+ 0·130	+ 0·153	+ 0·020	+ 0·040	+ 0·005	+ 0·175
$\Delta \pi$	+ 0·352	+ 0·519	+ 0·065	+ 0·070	+ 0·010	+ 0·400
$\pi' - \pi_0''$	4·895	4·230	3·300	3·310	3·325	3·290
$W . 10^6$	2991	2585	2018	2024	2032	2012
ΔP	18·45	15·92	17·99	18·10	18·05	17·92
$\beta . 10^6$	162·1	162·4	112·1	111·9	112·6	112·2

Tabelle 7.

	$(CH_3)_2C:CH(CH_3)$					
B'	760·0	764·7	764·8	765·2	764·1	764·1
t'	13·326	16·725	16·773	16·633	16·710	16·743
π'	8·335	9·710	9·820	9·480	9·680	9·750
t''	13·317	16·751	16·775	16·649	16·729	16·756
π''	3·630	4·745	4·840	4·505	4·693	4·832
t_m	15·35	17·20	16·95	17·15	17·15	17·10

	$(CH_3)_2C:CH(CH_3)$					
m	7·655	9·620	9·760	9·640	9·685	9·775
V_m	1·525	1·625	1·638	1·627	1·631	1·640
P_m	18·13	18·59	18·43	18·57	18·52	18·42
H	0·412	0·447	0·383	0·382	0·447	0·447
t'''	—	—	16·775	16·663	16·743	16·368
π'''	—	—	9·845	9·555	9·750	8·835
Δt	— 0·009	+ 0·026	+ 0·000	+ 0·016	+ 0·019	+ 0·013
$\Delta \pi$	— 0·022	+ 0·065	+ 0·000	+ 0·040	+ 0·048	+ 0·032
$\pi' - \pi_0''$	4·683	5·030	5·005	5·015	5·035	4·950
$W . 10^6$	2875	3081	3066	3073	3084	3031
ΔP	17·72	18·15	17·98	18·12	18·07	17·97
$\beta . 10^6$	162·3	169·8	170·5	169·6	170·7	168·8

Tabelle 8.

	C_6H_6			C_6H_5Cl		
B'	765·7	766·2	766·2	755·9	773·7	773·7
t'	13·070	12·870	12·880	13·716	13·012	13·115
π'	5·080	4·620	4·650	10·105	9·010	9·165
t''	13·160	12·870	12·945	13·710	13·012	13·195
π''	2·835	2·205	2·300	8·140	7·120	7·410
t_m	14·10	13·40	14·60	14·10	13·60	14·40
m	7·605	7·485	7·410	7·440	7·580	7·850
V_m	1·520	1·508	1·500	1·504	1·517	1·544
P_m	18·11	18·21	18·38	18·30	18·11	17·85
H	0·388	0·390	0·390	0·367	0·389	0·394
t'''	12·870	—	—	—	—	13·230
π'''	4·642	—	—	—	—	9·345
Δt	+ 0·090	+ 0·000	+ 0·065	— 0·006	+ 0·000	+ 0·080
$\Delta \pi$	+ 0·253	+ 0·000	+ 0·147	— 0·010	+ 0·000	+ 0·125
$\pi' - \pi_0''$	2·498	2·415	2·500	1·955	1·890	1·880
$W . 10^6$	1536	1484	1536	1193	1157	1152
ΔP	17·72	17·82	17·99	17·94	17·72	17·45
$\beta . 10^6$	86·7	83·3	85·4	66·5	65·3	66·0

Tabelle 9.

	C_6H_5F			
B'	754·1	754·1	750·1	750·1
t'	13·860	14·036	13·975	13·982
π'	7·045	7·385	7·250	7·265
t''	13·890	14·088	13·990	14·020
π''	4·610	4·945	4·800	4·840
t_m	14·80	15·05	14·95	14·85
m	7·575	7·480	7·595	7·485
V_m	1·517	1·508	1·519	1·508
P_m	18·19	18·31	18·16	18·30
H	0·374	0·373	0·368	0·366

	C_6H_5F			
t'''	—	14·150	14·136	—
π'''	—	7·565	7·570	—
Δt	+ 0·030	+ 0·052	+ 0·015	+ 0·038
$\Delta \pi$	+ 0·060	+ 0·100	+ 0·030	+ 0·075
$\pi' - \pi_0''$	2·495	2·540	2·480	2·500
$W . 10^6$	1533	1561	1522	1535
ΔP	17·82	17·94	17·79	17·93
$\beta . 10^6$	86·1	87·0	85·6	85·6

Messungen bei 35°.

Tabelle 10.

	$C_2H_5OC_2H_5$			C_6H_6		
B'	754·6	757·6	754·5	761·6	758·8	758·8
t'	34·75	34·87	34·75	35·03	34·92	34·92
π'	13·895	14·295	13·995	14·105	14·040	14·035
t_m'	16·30	16·55	16·15	—	—	—
m'	48·170	51·920	50·230	—	—	—
V_m'	12·20	13·12	12·71	—	—	—
P_m'	1·898	1·766	1·821	—	—	—
H'	0·201	0·154	0·175	—	—	—
t''	34·75	34·87	34·75	35·03	34·92	34·92
π''	8·130	8·460	8·260	11·210	11·130	11·095
t_m''	16·45	16·50	17·20	17·15	15·05	15·50
m''	7·500	7·450	7·690	7·780	7·500	7·375
V_m''	1·509	1·504	1·528	1·537	1·509	1·497
P_m''	18·38	18·44	18·21	18·10	18·29	18·47
H''	0·651	0·651	0·648	0·609	0·613	0·614
$\pi' - \pi''$	5·765	5·835	5·735	2·895	2·910	2·940
$W . 10^6$	3502	3544	3482	1755	1766	1782
ΔP	16·93	17·17	16·86	17·70	17·91	18·09
$\beta . 10^6$	206·9	206·3	206·6	99·1	98·6	98·5

Tabelle 11.

	C_6H_5F			C_6H_5Cl		
B'	769·2	769·2	770·2	771·4	769·8	769·2
t'	35·30	35·30	35·34	35·43	35·37	35·33
π'	15·905	16·140	16·295	17·000	16·860	16·870
π''	12·970	13·145	13·300	14·740	14·640	14·630
t_m	17·40	17·50	17·45	17·25	16·50	16·70
m	7·910	7·585	7·665	7·560	7·700	7·620
V_m	1·550	1·518	1·526	1·515	1·529	1·521
P_m	17·97	18·39	18·25	18·36	18·15	18·26
H	0·404	0·400	0·400	0·394	0·393	0·391
$\pi' - \pi''$	2·935	2·995	2·995	2·260	2·220	2·240
$W . 10^6$	1776	1813	1813	1370	1347	1357
ΔP	17·56	17·99	17·85	17·97	17·76	17·87
$\beta . 10^6$	101·1	100·8	101·5	76·2	75·9	76·0

Tabelle 12.

	C_2H_5Br			$CH_3HC:C(CH_3)_2$		
B'	759·4	759·7	760·0	753·0	753·2	756·7
t'	34·946	34·958	34·970	34·690	34·698	34·836
π'	11·095	11·100	11·250	13·170	13·100	13·640
t_m'	17·95	16·00	16·35	14·30	14·35	14·00
m'	46·825	45·055	51·500	48·225	47·340	50·600
V_m'	11·88	11·44	13·01	12·08	11·87	12·66
P_m'	1·949	2·021	1·775	2·020	2·058	1·922
H'	0·194	0·217	0·133	0·200	0·208	0·166
B''	759·7	760·0	760·5	753·1	754·3	756·7
t''	34·958	34·970	34·990	34·694	34·742	34·836
π''	7·280	7·325	7·445	7·735	7·760	8·200
t_m''	18·05	17·65	17·40	14·40	14·90	14·20
m''	7·500	7·370	7·590	10·555	10·690	10·470
V_m''	1·509	1·497	1·518	1·716	1·730	1·708
P_m''	18·48	18·61	18·33	17·44	17·34	17·51
H''	0·648	0·651	0·647	0·614	0·611	0·613
Δt	+ 0·012	+ 0·012	+ 0·020	+ 0·004	+ 0·044	+ 0·000
$\Delta \pi$	+ 0·030	+ 0·030	+ 0·050	+ 0·010	+ 0·110	+ 0·000
$\pi' - \pi_0''$	3·845	3·805	3·855	5·445	5·450	5·440
$W \cdot 10^6$	2348	2305	2324	3309	3318	3306
ΔP	16·99	17·03	17·07	15·84	15·68	16·04
$\beta \cdot 10^6$	138·3	136·5	137·9	209·0	211·3	206·2

Messungen bei 100°.

Tabelle 13.

	C_6H_6			C_6H_5F		
B'	733·9	766·8	766·8	749·2	747·9	747·2
t'	99·034	100·244	100·234	99·600	99·552	99·527
π'	13·830	17·465	17·310	10·215	9·630	9·555
t_m'	20·00	18·75	18·60	19·00	18·35	19·00
m'	20·050	33·450	29·185	34·810	19·595	18·895
V_m'	5·085	8·434	7·372	8·774	4·971	4·797
P_m'	4·877	2·935	3·355	2·824	4·962	5·152
H'	0·499	0·322	0·496	0·305	0·505	0·514
B''	734·6	767·5	766·5	748·5	747·6	746·5
t''	99·060	100·270	100·234	99·574	99·541	99·501
π''	9·585	12·630	12·665	5·490	5·465	5·265
t_m''	20·25	19·00	18·50	18·35	19·05	19·15
m''	9·550	9·820	9·955	10·350	9·795	9·475
V_m''	1·618	1·644	1·657	1·695	1·642	1·611
P_m''	18·87	18·49	18·31	17·90	18·52	18·88
H''	0·570	0·559	0·559	0·553	0·571	0·575
Δt	+ 0·026	+ 0·026	+ 0·000	— 0·026	— 0·011	— 0·026
$\Delta \pi$	+ 0·065	+ 0·065	+ 0·000	— 0·055	— 0·025	— 0·055

	C_6H_6			C_6H_5F		
$\pi' - \pi_0''$	4·310	4·900	4·645	4·670	4·140	4·235
$W.10^6$	2616	2966	2812	2862	2537	2595
$\varDelta P$	14·06	15·79	15·02	15·32	13·63	13·79
$\beta.10^6$	186·0	187·8	187·2	186·8	186·2	188·1

Tabelle 14.

	C_6H_5Cl		
B'	764·5	757·1	761·9
t'	100·162	99·896	100·068
π'	16·220	15·485	15·760
B''	762·3	758·0	761·4
t''	100·082	99·928	100·050
π''	12·270	11·685	11·950
t_m	19·10	18·45	19·00
m	9·610	9·600	9·780
V_m	1·624	1·623	1·641
P_m	18·73	18·70	18·54
H	0·433	0·421	0·430
$\varDelta t$	− 0·080	+ 0·032	− 0·018
$\varDelta \pi$	− 0·140	+ 0·060	− 0·030
$\pi' - \pi_0''$	3·810	3·860	3·790
$W.10^6$	2305	2397	2288
$\varDelta P$	18·30	18·28	18·11
$\beta.10^6$	126·3	127·9	126·4

An den erhaltenen Werten sind noch zwei Korrekturen anzubringen: 1. der Kompressibilitätskoeffizient des Glases, den ich mit Amagat[1]) zu 0·0000022 annehme, und 2. die Korrektur auf Benetzung des Glases. Für die letztere Korrektur sind in der Literatur nur lückenhafte Angaben von Röntgen[2]) zu finden, der für C_6H_6 — 0·6%, für $C_2H_5OC_2H_5$ — 0·9% und für Alkohole 1 — 1·5% von der Meniskusverschiebung angibt. Der lichte Querschnitt war bei Röntgen 0·00356 qcm, bei meinem Piëzometer — 0·00344 qcm. Ich setze diese Korrektur für C_6H_5F gleich 0·6%, analog dem Werte für C_6H_6, für C_2H_5Br und $(CH_3)_2C{:}CH(CH_3)$ — 0·9%, wie für $C_2H_5OC_2H_5$, und für C_6H_5Cl — 1·5%, gleich dem Röntgenschen Werte für Amylalkohol.

Die folgende Tabelle enthält derart korrigierte β; t^0 und β sind die mittlere Temperatur und der Kompressibilitätskoeffizient, n — Zahl der Beobachtungen und c — die maximale Abweichung des beobachteten β vom Mittel in %.

[1]) Ann. Chim. Phys. **22**, 121.

[2]) Ann. d. Physik [3] **44**, 1 (1891).

Tabelle 15.

	C_2H_5Br	$(C_2H_5)_2O$	C_5H_{10}	C_6H_6	C_6H_5F	C_6H_5Cl
t_m	13·7°	12·2°	16·7°	12·9°	13·9°	13·3°
n	4	2	6	3	5	5
$\beta_m \cdot 10^6$	113·4	163·0	170·5	86·8	87·7	67·1
C	− 0·4	− 0·3	− 0·7	− 2·0	+ 1·1	− 0·7
t_m	35·0	34·8	34·7	34·9	35·3	35·4
n	3	3	3	3	4	3
$\beta_m \cdot 10^6$	138·4	206·9	209·2	100·3	102·6	77·0
C	− 0·8	+ 0·2	− 1·3	+ 0·3	+ 0·5	+ 0·2
t_m				99·9	99·7	100·4
n				4	5	4
$\beta_m \cdot 10^6$				189·8	189·8	127·4
C				+ 1·1	+ 1·3	+ 1·0

IX. Beobachtungsfehler.

Der Kompressibilitätskoeffizient $\beta = \frac{-v}{w \cdot p}$, wo v — Volumenverminderung, w — ursprüngliches Volumen, p — Druckdifferenz ist:

$$-\Delta\beta = \frac{wp\Delta v - vw\Delta p - vp\Delta w}{w^2p^2}.$$

A. Δv ist mit folgenden Fehlern behaftet:

1. Temperaturänderungen von $\pm 0{\cdot}005°$ während des Versuches bedingen eine Volumenänderung:

$$\Delta v_1 = \pm \frac{\alpha}{\beta} \cdot \frac{\Delta t}{p} v = \pm \frac{13 \cdot 0{\cdot}005}{18} v = \pm 0{\cdot}0035\, v$$

$$\left[\frac{\alpha}{\beta} = \left(\frac{dv}{dt}\right)_p \cdot \frac{1}{v} : \left(\frac{dv}{dp}\right)_t \frac{1}{v}\right];$$

2. Kathetometerablesungen sind nicht genauer als auf $\pm 0{\cdot}1$ mm (zwei Ablesungen) angestellt, entsprechend $\pm 0{\cdot}0005$ g Quecksilber bei 20·6°; 3. die relative Unsicherheit der Kalibration ergibt sich aus folgenden Überlegungen: a. zwei Kathetometerablesungen einer Länge von 40 mm (so lang war der Quecksilberfaden bei der Kalibration) mit der Genauigkeit $\pm$ 0·1 mm; b. Temperaturschwankungen $\pm$ 0·25° entsprechen 0·0004% Volumenänderung; c. Wägung von ca. 0·2 g. (Das Gewicht des Quecksilberfadens war 0·1936 g) mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0·0002 g — 0·1%.

Also ist $\Delta v = \pm 0{\cdot}0005 \pm 0{\cdot}007\, v$.

B. Δw ist mit sehr kleinen Fehlern behaftet:

1. Kathetometerablesung des Meniskus in der Piëzometerkapillare mit der Genauigkeit $\pm$ 0·05 mm — 0·0002 g Hg; 2. drei Wägungen (Piëzometer mit Gestell, Gestell, Piëzometer mit Quecksilber und Ge-

stell) — $\pm$ 0·0003 g; 3. Temperaturunsicherheit $\pm$ 0·05° entspricht $\pm$ 0·0008 g *Hg*.

Also ist $\Delta w = \pm 0{\cdot}0013$ g *Hg* bei 20·6°.

C. Der Druck p_x ist aus der Beziehung $p_x = \frac{V_1}{V_x} - B$ bestimmt. V_1 und V_x sind die Volumina der im Manometer befindlichen Luft bei $p = 1$ Atm. und $p = x$ Atm., B ist die Differenz des Aussenluftdruckes und des Druckes der im Manometerrohre steigenden Quecksilbersäule:

$$\Delta p = \pm \frac{V_x \Delta V_1 - V_1 \Delta V_x}{V_x^2} - \Delta B.$$

ΔB ist kleiner als $\pm$ 0·5 mm, d. h. $\pm$ 0·0006 Atm.

In V_1 und V_x gehen ein: 1. die Fehler der Kalibration: a. Quecksilberwägung mit Genauigkeit $\pm$ 0·0002 g; b. Kathetometerablesung — $\pm$ 0·05 mm entspricht $\pm$ 0·0005 g (beim 1:5 Rohr); Temperaturschwankungen während der Kalibration — $\pm$ 0·05° — 0·00025 g; 2. Fehler bei Bestimmung des Volumens des zugeschmolzenen Kapillarendes (von der Spitze bis zur nächsten Marke der Kalibration); in der ersten Versuchsreihe war dieser Fehler $\pm$ 0·0120 g; in der zweiten war er bis auf $\pm$ 0·0025 herabgedrückt; 3. Kathetometerablesung — $\pm$ 0·05 mm — 0·0005 g; 4. Temperaturunsicherheit — $\pm$ 0·05° entsprechend — 0·0002 V; 5. Deformationen des Manometerrohres durch Temperatur und Druckeinflüsse; diese Korrektion ist sehr gering und daher zu vernachlässigen. Bei der Berechnung der absoluten Werte des Gesamtfehlers ΔV_1 sind obenstehende Daten noch mit p (dem Druckwerte in den Versuchen, die zur Ermittlung von V_1 angestellt wurden) multipliziert und noch die Unsicherheit in Bestimmung des Druckes p, der an einem offenen Manometer mit der Genauigkeit $\pm$ 0·05% abgelesen ist, berücksichtigt. Bei $p = 18$ Atm. ist $\Delta p = \pm 0{\cdot}15$ Atm. (bei erstem Füllen des Manometers) und $\pm$ 0·07 Atm. (bei zweitem).

Wenn v sich von 0·114 bis 0·266 (bei meinen Versuchen) ändert, so ändert sich dementsprechend $\Delta\beta$ bei der ersten Manometerfüllung von 0·0000017 bis 0·0000035 und bei der zweiten von 0·0000013 bis 0·0000025.

X. Diskussion der Ergebnisse.

Bei Diskussion des erhaltenen Zahlenmaterials vom stöchiometrischen Standpunkt müssen wir uns auf korrespondierende Zustände beziehen, d. h. uns einer Zustandsgleichung bedienen. Wir gehen von der van der Waalsschen Gleichung aus.

Wenn a, b und T konstant sind, und wir nach v differenzieren, so ist:

$$\left(\frac{dp}{dv}-\frac{2a}{v^3}\right)\left(v-b\right)=-\left(p+\frac{a}{v^2}\right);\quad \frac{dp}{dv}=\frac{2a}{v^3}-\frac{\left(p+\frac{a}{v^2}\right)}{v-b};$$

da bei geringem äusseren Druck p gegen $\frac{a}{v^2}$ und für Flüssigkeiten $\frac{1}{v}$ gegen $\frac{1}{v-b}$ zu vernachlässigen ist, so ist:

$$\frac{1}{\beta v}=\frac{\frac{a}{v^2}}{(v-b)};\quad \beta=\frac{(v-b)}{\frac{a}{v^2}.v}\ \text{(a)};\qquad \beta=\frac{v-b}{kv}\quad \text{(b)}.$$

Diese Gleichung ist von Herrn Prof. Dr. W. A. Kistiakowsky[1]) auf anderm Wege erhalten worden. Trotz seiner einfachen Form ist diese Gleichung sehr wenig für die Berechnungen geeignet, denn beim Einsetzen $b=\frac{v}{3}$ bekommen wir für $v-b$ negative Werte.

Herr Prof. Dr. W. A. Kistiakowsky[2]) hat vorgeschlagen, für die Berechnung von β_B[3]) bei Siedetemperatur der Flüssigkeiten den empirisch gefundenen Wert $b=\frac{7}{24}\ V_K=\frac{7{\cdot}3}{24{\cdot}8}\ V_B$ einzusetzen. Wenn wir ausserdem $\frac{a}{v_B^2}=369\ \frac{T_B}{V_B}$ einsetzen, so bekommen wir:

$$\beta_B=0{\cdot}0006\ \frac{V_B}{T_B}\ (c).$$

Zu demselben Schlusse führt auch die Annahme von van der Waals[4]), dass „bei übereinstimmenden Temperaturen und Drucken die Zusammendrückbarkeitskoeffizienten dem kritischen Druck umgekehrt proportional" sind, denn $\frac{1}{P_K}=\frac{V_K}{T_K}\cdot\text{Konst.}=\frac{V_B}{T_B}\cdot\text{Konst.}$ Diese Form $\beta_B=0{\cdot}0006\ \frac{V_B}{T_B}$ erlaubt uns, die β_B aus den Koppschen Daten zu berechnen.

In der folgenden Tabelle sind β-Werte für Siedetemperatur angeführt. Mit β_B' und β_B'' bezeichne ich die β-Werte, die aus dem spez.

[1]) Ann. de l'Institut Polytechn. à St. Pétersbourg (russ.). **1**, 436 (1904).

[2]) Loc. cit. S. 430.

[3]) Mit dem unterlinearen Zeichen $_B$ bezeichne ich die Werte P, T, V, β bei Siedetemperatur.

[4]) Kontinuität. II. Aufl. 163 (1899).

Tabelle 16.

Substanz	berechnet		beobachtet		Autor
	$\beta'_B \cdot 10^6$	$\beta''_B \cdot 10^6$	$\beta_{Bi} \cdot 10^6$	$\beta_{Be} \cdot 10^6$	
C_5H_{12}	228	236	269	—	*Amagat*
C_5H_{12}	228	236	387	—	*Grimaldi*
$CH_3HC:C(CH_3)_2$	214	219	214	—	*Suchodski*
C_2H_5Cl	148	152	143	—	*Amagat*
C_2H_5Br	149	149	142	—	*Suchodski*
$C_2H_4Cl_2$	145	151	—	116	*De Heen*
$C_2H_4Br_2$	160	157	—	104	„
C_6H_6	163	168	165	—	*Amagat*
C_6H_6	163	168	163	—	*Suchodski*
C_6H_6	163	168	—	130	*Röntgen*
C_6H_6	163	168	—	127	*Pagliani*
$C_6H_5CH_3$	186	174	—	194	*De Heen*
$C_6H_4(CH_3)_2$	200	192	—	184	„
C_6H_5F	171	—	169	—	*Suchodski*
C_6H_5Cl	170	172	—	152	„
CS_2	117	106	118	—	*Amagat*
$CHCl_3$	153	153	158	—	*Amagat-Grassi*
$CHCl_3$	153	153	—	207	*Grimaldi*
$(C_2H_5)_2O$	208	209	219	—	*Amagat*
$(C_2H_5)_2O$	208	209	207	—	*Suchodski*
$(C_2H_5)_2O$	208	209	227	—	*Avenarius*
$CH_3COO.CH_3$	152	157	174	—	*Amagat*
$C_3H_7COO.CH_3$	203	213	—	170	*De Heen*
$C_4H_9COO.CH_3$	213	228	—	333	„
$CH_3COO.C_2H_5$	182	186	212	—	*Amagat*
$C_3H_7COO.C_2H_5$	231	240	—	200	*De Heen*
$C_3H_7COO.C_4H_9$	272	267	—	258	„
$C_3H_7COOC_5H_{11}$	293	284	—	247	„
$C_4H_9COO.C_5H_{11}$	308	314	—	318	„
$C_6H_5COO.C_5H_{11}$	235	267	—	185	„
CH_3COCH_3	141	143	193	—	*Amagat*
$H.OH$	30	30	43	—	*Pagliani*
CH_3OH	75	72	174	—	*Amagat*
CH_3OH	75	72	—	158	*Röntgen*
C_2H_5OH	107	108	177	—	*Amagat*
C_2H_5OH	107	108	—	149	*Röntgen*
$CH_3CH(OH)CH_3$	139	151	—	146	„
$C_3H_7(OH)$	132	151	—	146	„
$(CH_3)_2CH.CH_2OH$	161	175	—	144	„
C_4H_9OH	149	175	—	139	„
$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$	183	192	—	147	„
$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$	183	192	—	179	*Amagat*

Gewicht unmittelbar und aus den Koppschen Daten berechnet sind, mit β_{Bt} und β_{Be} aus Versuchsdaten interpolierte und extrapolierte Werte.

Die β_{Be}-Werte sind, wie zu erwarten ist, fast immer kleiner als β_B' und β_B'', da $\frac{d^2\beta}{dt^2} > 0$ und β_{Be} meist durch lineare Extrapolation gefunden ist. Vorläufig bis zu Beschaffung weitern Materials sind als Ausnahmen, ausser den Werten für H_2O und Alkohole, von denen unten die Rede ist, die β-Werte für $CHCl_3$ (von Grimaldi) und für $C_6H_5CH_3$, $C_4H_9COO.CH_3$, $C_4H_9COO.C_5H_{11}$ (von de Heen) anzusehen.

Die Daten von Grimaldi sind etwas zu hoch, wie der Vergleich mit den Zahlen von Amagat zeigt:

	t	*Grimaldi*	*t*	*Amagat*
$CHCl_3$	60°	0·000204	100°	0·000206
C_5H_{12}	0	0·000229	13	0·000172

Die β_{Bt}-Werte für unassociierte Flüssigkeiten stimmen mit β_B' und β_B'' befriedigend überein; Ausnahmen bilden die Zahlen von Grimaldi und die β-Werte für CH_3COOCH_3, $CH_3COO.C_2H_5$ (von Amagat).

Für associierte Flüssigkeiten ist zu erwarten, dass β_{Bt} grösser als β_B' und β_B'' wird, denn das Molekularvolumen $V_B' = V_B.i$, wo i der Associationsfaktor nach Ramsay[1]) für diese Flüssigkeiten ist. Unter dieser Annahme bekommen wir folgende Tabelle:

	$\beta = 0{\cdot}0006\,\frac{iV_B}{T_B}$	beobachtet
H_2O	42·5	43
CH_3OH	165	174
C_2H_5OH	158	177

Die β_{Be}-Werte für die Alkoholreihe von Röntgen bestätigen unsere Annahme, denn mit der Verminderung des i (bei Übergang von CH_3OH zu $C_5H_{11}OH$) ändert $\beta_{Bt}-\beta_B'$ sein Vorzeichen.

Auf diesem Wege ist also eine Übereinstimmung der berechneten und beobachteten β-Werte auch für associierte Flüssigkeiten zu erreichen.

Die Hauptergebnisse dieser Arbeit sind folgende:

1. Es ist eine neue Methode zur Bestimmung der Kompressibilität von Flüssigkeiten ausgearbeitet.

2. Es ist neues Zahlenmaterial für β bei Zimmertemperatur, 35 und 100° erhalten.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 115 (1894).

3. Die Formel von Herrn Prof. Dr. W. A. Kistiakowsky ist an neuem Zahlenmaterial bestätigt.

Zum Schluss halte ich für meine angenehme Pflicht, meinen herzlichsten Dank auszusprechen: Herrn Prof. Dr. W. A. Kistiakowsky für Überlassung des Themas und beständige unmittelbare Leitung bei dieser Experimentaluntersuchung und den Herren Assistenten Fr. Dreyer und L. Rotinjanz für oftmaligen freundlichen Rat und Hilfe.

St. Petersburg, Physikalisch-chemisches Laboratorium
des Polytechnikums, im Mai 1910.

Über das Verhalten des festen und flüssigen Kupfers gegen Gase.

Von

Adolf Sieverts und Wilhelm Krumbhaar.

(Mitteilung aus dem Institut von E. Beckmann, Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 6. 10.)

Einleitung.

Bei den technischen Prozessen des Garmachens und Giessens zeigt das Kupfer eine Reihe von Erscheinungen, die schon frühzeitig auf eine Absorption und Wiederabgabe von Gasen durch das geschmolzene Metall zurückgeführt wurden. Zuerst wurde das Steigen und Spratzen des Kupfers in derselben Weise gedeutet wie beim Silber: das flüssige Metall sollte Sauerstoff lösen und beim Erstarren frei werden lassen. Erst viel später hat man erkannt, dass für das Steigen und Spratzen des Kupfers und für die blasige Beschaffenheit der erstarrten Gussproben zunächst das Schwefeldioxyd und im weitern Verlauf der Raffination die Polgase verantwortlich zu machen sind. Beim Polen, d. h. beim Durchrühren des flüssigen Kupfers mit frischen Baumstämmen werden Wasserdampf, Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe und Kohlenoxyd gebildet, daneben wohl auch Kohlendioxyd; sie alle kommen mit dem Metallbade in innigste Berührung und finden zusammen mit den Flammengasen ausgiebige Gelegenheit, mit ihm in Wechselwirkung zu treten.

W. Stahl[1]), dem wir eine Reihe ausgezeichneter Arbeiten über den Gegenstand verdanken, fasst die Ergebnisse eigener und fremder Untersuchungen in folgenden Sätzen zusammen: Vom Kupfer werden absorbiert: schweflige Säure, Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas. Methangas scheidet in Berührung mit feurig flüssigem Kupfer Kohlenstoff aus; ob das Gas ausserdem gelöst wird, ist zweifelhaft. Absorbierter Sauerstoff muss sich mit dem Kupfer zu Oxydul verbinden, weil dessen Dissociationsspannung in den herrschenden Flammofentemperaturen entsprechend niedrig ist. Ob Stickstoff vom feurigflüssigen Kupfer gelöst wird, ist noch weiter zu untersuchen. Kohlensäure und Wasserdampf werden

[1]) Metallurgie 4, 769 (1907); daselbst auch Literaturangaben.

von Kupfer nicht absorbiert. — Das Gasabsorptionsvermögen des feurig-flüssigen Kupfers nimmt mit sinkender Temperatur ab; es nimmt mit steigender Temperatur bis zu einem gewissen Grade zu, und zwar um so mehr, je reiner das Kupfer und je grösser der partielle Gasdruck ist.

Wir haben versucht, diese allgemeinen Angaben durch quantitative Messungen zu ergänzen. Das dabei gewonnene Zahlenmaterial hat vielleicht für die Technik einiges Interesse, jedenfalls ist es geeignet, unsere noch sehr lückenhafte Kenntnis von der Absorption der Gase durch Metalle zu erweitern.

Die quantitativen Beziehungen zwischen der absorbierten Menge und dem Druck des absorbierten Gases waren bisher nur an Wasserstoff und Sauerstoff geprüft worden. Die Untersuchungen hatten fast übereinstimmend ergeben[1]), dass die absorbierte Menge der Quadratwurzel aus dem Druck des Gases sehr nahe proportional ist, oder dass — nach der von van 'tHoff entwickelten Theorie — die Gase in atomistischer Form gelöst werden. In der vorliegenden Untersuchung ist an dem System: Schwefeldioxyd—geschmolzenes Kupfer zum ersten Male ein nicht elementares Gas eingehend studiert worden. Kohlenoxyd erwies sich für den gleichen Zweck leider als ungeeignet, weil es — allen Angaben in der Literatur zum Trotz — in geschmolzenem Kupfer praktisch unlöslich ist.

So beschränken sich die Messungen im wesentlichen auf die Absorption von Wasserstoff und Schwefeldioxyd durch flüssiges Kupfer; vorangestellt sind Versuche über das Verhalten des geschmolzenen Metalles gegen Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd. Kohlenwasserstoffe, die in den Polgasen zweifellos auftreten, sollen später untersucht werden. Dagegen ist bereits eine Reihe von binären Kupferlegierungen auf ihr Absorptionsvermögen für Wasserstoff geprüft worden. Die Ergebnisse werden wir in einer besondern Abhandlung veröffentlichen.

Das für die Untersuchung benutzte Elektrolytkupfer war von der Elmore Metall-A.-G. in Schladern a. d. Sieg bezogen und enthielt nach Angabe der Firma 99·97 % *Cu*.

Erster Teil.

Einwirkung von Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd auf Kupfer.

A. Sauerstoff.

Bei der Aufnahme von Sauerstoff durch flüssiges Kupfer entsteht eine Lösung von Kupferoxydul in dem Metall; beim Erstarren scheidet sich

---

[1]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 892, und Z. f. Elektroch. **16**, (1910).

das Oxydul ab, ohne eine feste Lösung mit Kupfer einzugehen [1]). Der Dissociationsdruck des Kupferoxyduls beträgt nach den Berechnungen von Stahl [2]) etwa $3 \cdot 6 . 10^{-5}$ Atmosphären bei 1123° und erreicht den Partialdruck des Sauerstoffes in der Luft bei 1662°. Da Oxyde in Lösung eine kleinere Zersetzungsspannung haben als in reinem Zustand [3]), so liegt der Sauerstoffdruck kupferoxydulhaltiger Schmelzen jedenfalls noch unter dem des reinen Oxyduls. Es folgt daraus, dass geschmolzenes Kupfer in oxydierender Atmosphäre auch bei den höchsten Temperaturen des Raffinierofens (etwa 1600°) Sauerstoff aufnehmen, und dass das oxydulhaltige Metall den Sauerstoff beim Erstarren auch dann zurückhalten muss, wenn die umgebende Atmosphäre praktisch sauerstofffrei ist.

Die alte irrtümliche Anschauung, dass das Steigen des Kupfers auf eine Sauerstoffabgabe beim Erstarren zurückzuführen sei, ist zuerst von Lucas [4]) ausgesprochen worden. Er übertrug einfach die von ihm gefundene richtige Erklärung für das Spratzen des Silbers auf die ähnliche Erscheinung beim Kupfer. Später haben Marchand und Scheerer [5]) und Stoelzel [6]) die blasige Beschaffenheit des an der Luft gegossenen und erstarrten Kupfers auf dieselbe Weise zu deuten versucht. Das ist sicher nicht richtig; doch ist bei einem Teil ihrer Ergebnisse der Einfluss des Luftsauerstoffes nicht von der Hand zu weisen [7]), wenn auch die Art seiner Einwirkung nicht aufgeklärt ist.

Wir haben die Einwirkung von Sauerstoff auf flüssiges Kupfer in einem Versuch nachgeprüft.

Versuch: In einem früher beschriebenen Apparat wurde reiner Sauerstoff [8]) unter Atmosphärendruck mit 0·200 g geschmolzenem Kupfer bei 1200° eine halbe Stunde lang in Berührung gelassen, die Oxydation vollzog sich ganz regelmässig. Dem hohen Sauerstoffdruck entsprechend, hatte sich reichlich Kupferoxyd [9]) gebildet; am Schluss waren

---

[1]) Heyn und Bauer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **39**, 1 (1904).

[2]) Metallurgie **4**, 682 (1907).

[3]) Vgl. z. B. Wöhler, Z. f. Elektroch. **12**, 781 und 784 (1906).

[4]) Ann. Chim. Phys. [1] **12**, 402 (1819); Rammelsberg und Berzelius vertraten die gleiche Ansicht.

[5]) Journ. f. prakt. Chemie **27**, 193 (1842).

[6]) Dinglers polyt. Journ. **154**, 192 (1859).

[7]) Dafür sprechen auch die Arbeiten von Dick, Dingl. polyt. Journ. **141**, 207 (1856), und von Russel und Mathiessen, Dingl. polyt. Journ. **164**, 438 (1862).

[8]) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 113 u. 117 (1909).

[9]) L. Wöhler, Z. f. Elektroch. **12**, 781 (1906); **15**, 34 (1909); vgl. auch Joh. Hagenacker, Dissertation, Weida i. Th. (1909).

28·6 ccm oder 40·9 mg Sauerstoff aufgenommen, während 50·3 mg zur vollständigen Oxydation erforderlich gewesen wären. Das Resultat war also durchaus das erwartete.

B. Stickstoff.

Über die Löslichkeit von Stickstoff[1]) in Kupfer ist bisher nichts sicheres bekannt. Als wir Kupfer in einer Atmosphäre von reinem Stickstoff bis auf 1500° erhitzten, wurde in der Messbürette des Apparates ein ganz regelmässiges Steigen des Volumens beobachtet, wie es der thermischen Ausdehnung des Gases entsprach; auch beim Schmelzpunkt des Kupfers trat keine Unstetigkeit auf; es darf also angenommen werden, dass weder das feste, noch das flüssige Metall Stickstoff löst. Der Stickstoff wurde deshalb wie schon früher benutzt, um das in dem Apparat eingeschlossene „freie" Gasvolumen für die verschiedenen Versuchstemperaturen zu bestimmen.

C. Kohlendioxyd.

Kohlendioxyd[2]) verhält sich dem Kupfer gegenüber genau wie der Stickstoff. Auch Hampe[3]) kommt in seinen klassischen „Beiträgen zur Metallurgie des Kupfers" zu dem Ergebnis, dass Kohlendioxyd von geschmolzenem Kupfer nicht gelöst wird, weil das in dem Gase erstarrte Metall völlig dicht ist und ein sehr hohes spezifisches Gewicht zeigt (8·95).

D. Kohlenoxyd.

Die Angaben in der Literatur über die Löslichkeit von Kohlenoxyd in geschmolzenem Kupfer sind nicht frei von Widersprüchen: Stein[4]) fand, dass festes „poröses" Kupfer beim Erhitzen im Vakuum zunächst Wasserstoff, bei höhern Temperaturen auch Kohlenoxyd abgibt. Die Gase wurden nur qualitativ durch spektralanalytische Prüfung im Plückerschen Rohr nachgewiesen. Nach Caron[5]) spratzt das in Kohlenoxyd geschmolzene Kupfer beim Erstarren, und der erstarrte Regulus hat blasige Struktur und geringe Dichte. Hampe[6]) konnte dagegen weder Spratzen, noch Steigen des Kupfers bei dem gleichen Versuche beobachten. Aber das im Kohlenoxydstrom erstarrte Metall hatte

[1]) Über die Darstellung vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 134 (1907).

[2]) Dargestellt aus Salzsäure und ausgekochtem Marmor.

[3]) Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- und Salinenwesen in dem preussischen Staate **21**, 218 (1873); **22**, 93 (1874).

[4]) Berg- und Hüttenmännische Ztg. **40**, 235 (1881).

[5]) Compt. rend. **63**, 1129 (1866) und Dingl. polyt. Journ. **183**, 384 (1867).

[6]) Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen **21**, 275 (1873).

eine geringe Dichte (8·63—8·76). „Kohlenoxydgas wird also ebenfalls von geschmolzenem Kupfer absorbiert, aber entweder nicht in so grosser Menge als Wasserstoffgas, oder es wird nicht mit so beträchtlicher Kraft zurückgehalten, da es keine so grossen Hohlräume im Kupfer zurücklässt, sondern nur eine äusserst kleinblasige Struktur erzeugt".

Diesen Ergebnissen Hampes stehen ältere Beobachtungen von Dick, Stoelzel und von Russel und Mathiessen[1]) gegenüber, nach denen gerade das in Kohlenoxyd geschmolzene und erstarrte Kupfer sehr dicht ausfällt und ein hohes spezifisches Gewicht hat (8·92—8·95). Nur wenn das in Kohlenoxyd geschmolzene Metall beim Giessen mit der Luft in Berührung kommt, wird es blasig.

In der neuern metallurgischen Literatur wird die Löslichkeit von Kohlenoxyd in flüssigem Kupfer als erwiesen angenommen[2]).

Versuche:

Die Versuche mit Kohlenoxyd[3]) zeigten genau den gleichen Verlauf wie mit Stickstoff und Kohlendioxyd: völlig gleichmässige thermische Ausdehnung des Gasvolumens ohne Unstetigkeit beim Schmelzpunkt des Kupfers. Die bei gleichen Temperaturen von dem Absorptionsrohr aufgenommenen Mengen Stickstoff und Kohlenoxyd waren dieselben:

Tabelle 1.

Angewandte Metallmenge	Temperatur	Das Absorptionsrohr nahm auf		Differenz ccm
		ccm N_2	ccm CO	
58·25 g *Cu*	1225°	8·54	8·48	0·06
60·25 g *Cu*	1420	7·59	7·44	0·15
	1520	7·31	7·22	0·09
57·70 g *Cu* + 0·17 g *Ni*	1327	8·91	8·88	0·03

Die abgelesenen Bürettenvolumina stellten sich rasch konstant ein, und Gasverluste wurden nicht beobachtet. Die Versuche wurden wiederholt und mit grosser Sorgfalt angestellt; sie ergeben, dass Stickstoff und Kohlenoxyd die gleiche Löslichkeit in geschmolzenem Kupfer be-

[1]) Dingl. polyt. Journ. **141**, 207 (1856); **154**, 192 (1859) und **164**, 438 (1862).

[2]) Vgl. z. B. Stahl, Metallurgie **4**, 771 (1907). — Schnabel, Handbuch d. Metallhüttenkunde, Band 1, 2. Aufl. S. 7 (1901).

[3]) Das Kohlenoxyd wurde aus Natriumformiat und Schwefelsäure dargestellt, durch eine stark alkalische Pyrogallollösung geleitet und nacheinander über festem Ätzkali und Phosphorpentoxyd getrocknet.

sitzen — oder, wenn wir die Unlöslichkeit des Stickstoffes als gegeben betrachten, dass das Kohlenoxyd in flüssigem Kupfer nicht löslich ist.

In letzter Zeit ist damit begonnen worden, das unerwartete Resultat durch andere Versuche nachzuprüfen. Herr Bergner hat das Erstarren von flüssigem Kupfer in einer Kohlenoxydatmosphäre beobachtet, er konnte (wie Hampe) weder ein Steigen, noch Spratzen des Metalles wahrnehmen. Das festgewordene Metall hatte ein sehr hohes spezifisches Gewicht: 8·95; derselbe Regulus wurde in Kohlendioxyd umgeschmolzen, ohne dass sich das spezifische Gewicht änderte. Der Befund steht zwar im Widerspruch zu dem Resultate Hampes, aber in bester Übereinstimmnng mit den ältern Versuchen von Dick, Stoelzel und von Russel und Mathiessen. Trotzdem kann an der Richtigkeit der von Hampe mitgeteilten Beobachtung nicht gezweifelt werden. Einer der von ihm in Kohlenoxyd erschmolzenen Kupferreguli mit „äusserst kleinblasiger Struktur" befindet sich noch jetzt in den Sammlungen der Bergakademie in Klausthal. Da Hampe über die Darstellung des Kohlenoxydes keine Angabe macht, so ist vielleicht die Vermutung erlaubt, dass Verunreinigungen des Gases die blasige Struktur seines Kupfers bewirkt haben.

Einen unmittelbaren Beweis für die Löslichkeit von *CO* in Kupfer scheinen die vorhin erwähnten Versuche von Stein zu bilden. Aber es ist keineswegs sicher, dass das beim Erhitzen des festen Metalles im Vakuum erhaltene Kohlenoxyd wirklich als solches von dem flüssigen Kupfer gelöst gewesen war. Ausserdem ist zu bedenken, dass die Spektralanalyse noch Gasmengen zu erkennen erlaubt, die sich jeder andern Untersuchungsmethode entziehen würden, und die wir praktisch vernachlässigen können. Erst eine quantitative Messung der aus dem festen Metalle abgepumpten Gase könnte zur Entscheidung der Frage beitragen (vgl. hierzu den Versuch auf S. 302).

Wir dürfen also sagen, dass die bisher sicher gestellten experimentellen Ergebnisse alle für die Unlöslichkeit des Kohlenoxydes in reinem[1]) geschmolzenen Kupfer sprechen.

---

[1]) Nickelzusatz erhöht das Gasaufnahmevermögen des flüssigen Metalles. (Stahl, Metallurgie **6,** Heft 19 (1909)]. Wir haben das für Wasserstoff quantitativ bestätigen können [Ber. d. d. chem. Ges. **43,** 893 (1910)]. Untersuchungen über die Löslichkeit von *CO* in *Cu-Ni*-Legierungen [Schnabel, Handbuch d. Metallhüttenkunde, 2. Aufl., Bd. II., 644) sind schon in Angriff genommen. Ein Gehalt von 0·3 % Nickel, wie er in vielen technischen Kupfern vorkommt, macht die Löslichkeit von *CO* in 58 g Metall noch nicht messbar. (Vgl. die letzte Zeile der Tabelle 1.)

Zweiter Teil.

Über die Löslichkeit von Wasserstoff und Schwefeldioxyd in Kupfer.

Untersuchungsmethode.

Die mit Wasserstoff und Schwefeldioxyd ausgeführten Versuche verlangen eine eingehende Besprechung, weil die dabei angewandte experimentelle Methode manche Neuerungen enthält und für eine grosse Reihe weiterer Löslichkeitsbestimmungen gedient hat.

a. Der Apparat.

Der Absorptionsapparat ist schon in dieser Zeitschrift beschrieben und abgebildet worden[1]). Für Temperaturen bis 1300° haben wir wiederum aussen glasierte, innen unglasierte Porzellanrohre der Kgl. Porzellanmanufaktur in Berlin benutzt. Die einseitig geschlossenen Rohre waren 300 mm lang und hatten einen äussern Durchmesser von 20 mm bei 2 mm Wandstärke. Bis 1300° hielten sie Vakuum aus, die Glasur blätterte bei andauerndem Erhitzen auf 1200 bis 1300° allmählich ab, ohne dass die Gasdichtigkeit darunter gelitten hätte, im Gegenteil: die Rohre wurden durch längeres Erhitzen eher etwas undurchlässiger. Gegen 1500° erweichte das Porzellan und wurde für die Versuche unbrauchbar. Wir mussten uns deshalb für höhere Temperaturen nach einem andern Material umsehen. Die uns ebenfalls von der Berliner Manufaktur gelieferten Rohre aus glasierter Marquardtscher Masse sind zwar sehr feuerbeständig, aber schon bei Zimmertemperatur, viel mehr noch in der Hitze, für Gase leicht durchlässig. Dagegen erwiesen sich als brauchbar unglasierte Rohre aus Masse P 57 der Kgl. Sächs. Porzellanmanufaktur in Meissen. Sie waren an einem Ende geschlossen, hatten eine Länge von 350 mm, einen äussern Durchmesser von 20 mm und eine etwas geringere Wandstärke als die Berliner Rohre. Man konnte sie bis 1400° völlig luftleer pumpen, bei 1500° auf ein Drittel Atmosphäre und bei 1650° auf zwei Drittel Atmosphäre evakuieren; bei Überschreitung dieser Grenzen wurden die Wandungen durch den äussern Luftdruck eingedrückt. Wir haben jetzt Rohre mit grösserer Wandstärke herstellen lassen, die vermutlich widerstandsfähiger sein werden. Beim Erhitzen auf 1500° überzogen sich die heissesten Teile des Rohres im Silundumofen (siehe unten) bald mit einer grauschwarzen Glasur; bei 1650° bildeten sich nach einiger Zeit warzen-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, **115** (1909).

artige Auftreibungen, die schliesslich zu Undichtigkeiten führten. Bis 1600° blieben Rohre, die sonst fehlerfrei waren, stets gasdicht. In einem bei 1500° mit Wasserstoff ausgeführten Leerversuch diffundierte das Gas nicht merklich. Bei 1700° verschmolz der das Rohr ausfüllende Stab völlig mit den Wandungen. — Wir glauben aus unsern Beobachtungen folgern zu dürfen, dass bei hohen Temperaturen die Glasur für die Gasdichtigkeit eines Porzellans nur eine ganz untergeordnete Bedeutung hat[1]; die Hauptsache ist, dass das Porzellan schwer schmelzbar und in der ganzen Masse gut durchgebrannt ist. Die verwendeten Schiffchen und die zur Ausfüllung der Rohre benutzten Porzellanstäbe waren aus derselben Masse hergestellt wie die Rohre. In einigen Fällen wurden auch Magnesiaschiffchen der Kgl. Porzellanmanufaktur Berlin verwendet. Um eine chemische Einwirkung der Magnesia auf das Porzellan zu verhindern, wurde zwischen Schiffchen und Rohrwandung etwas geglühtes Aluminiumoxyd gebracht.

b. Die Heizung.

Für Temperaturen bis 1300° wurde wie früher ein Platinwiderstandsofen von Heraeus benutzt, die heisseste Stelle lag in der Mitte des 30 cm langen Heizkörpers. Das Ende des Absorptionsrohres mit dem Metall hatte nicht überall genau dieselbe Temperatur, doch betrug das Temperaturgefälle auf der meist in Betracht kommenden Strecke des Ofens — von der Mitte 4 cm nach beiden Enden zu — nicht mehr als 5 bis 10°. Die Reaktionstemperatur war also ausreichend definiert. Nach Möglichkeit wurde dafür Sorge getragen, dass bei einem neuen Versuch die Lötstelle des Thermoelementes und des Absorptionsrohres immer wieder genau an die gleiche Stelle kam. Geringe Abweichungen waren dabei nicht ganz zu vermeiden, doch haben sie die Messungen kaum störend beeinflusst.

Für Temperaturen oberhalb 1300° haben wir zunächst einen von Lummer und Pringsheim[2] angegebenen Kohlekurzschlussofen benutzt. Da das Kohlenrohr senkrecht montiert wurde, mussten ein paar Abänderungen getroffen werden. Bei den Vorversuchen über die Dichtigkeit der Gefässmaterialien leistete der Ofen bis 1600° gute Dienste, für die weitere Untersuchung war der lichte Durchmesser des Heizrohres nicht gross genug.

Wir haben deshalb einen passenden Silundumkurzschlussofen gebaut (Fig. 1). Die von der A.-G. Prometheus, Frankfurt a. M.-Bockenheim,

[1] Auch Glas und Quarzglas sind ja in der Hitze durchlässig für Gase.

[2] Verh. d. d. physik. Ges. 5, 1 (1903).

bezogenen Silundumrohre hatten 40 cm Länge, 56 mm äussern und 48 mm innern Durchmesser. Das Heizrohr *S* ist an beiden Enden in je vier halbkreisförmig ausgeschnittene, durch starken Draht zusammengehaltene Elementenkohlen *K* eingespannt. An die Kohlen sind als Stromzuleiter schwach versilberte Kupferschienen *Z* angeschraubt. Um Übergangswiderstände möglichst auszuschliessen, sind die Berührungsstellen der Kohlen mit dem Silundumrohr und den Kupferschienen mit einem Gemisch von Holzteer und Graphit verschmiert. Das Heizrohr ist von einem in Asbestpappe gewickelten Chamotterohr *T* umgeben, der Hohl-

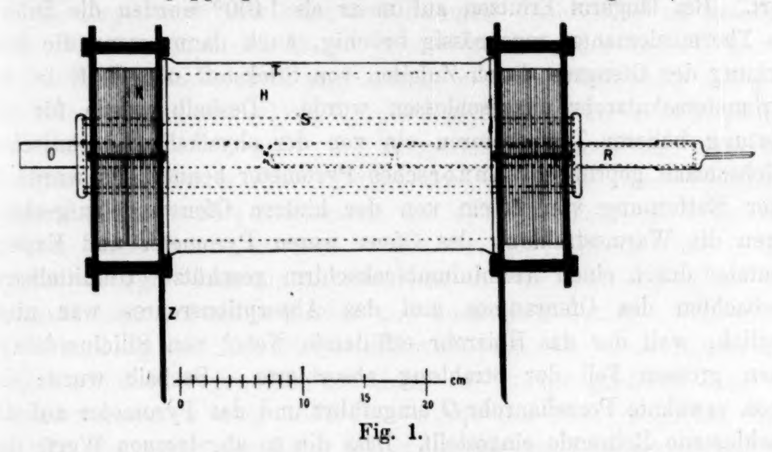


Fig. 1.

raum *H* zwischen beiden mit amorphem Carborundum ausgefüllt, und das Ganze in Ziegelsteine eingebaut. Die Anordnung des Absorptionsrohres *R* war genau dieselbe wie beim Heraeusofen. An Stelle des Thermoelementes war ein leeres Porzellanrohr *O* mit dem geschlossenen Ende in das Heizrohr eingeführt. Es diente der optischen Temperaturmessung. Zum Einsetzen der Porzellanrohre benutzten wir Pappscheiben, die wir mit Chamottemörtel verschmierten. Beim Erhitzen verbrannte die Pappe, während die Chamotte erhärtete. Der Stromverbrauch schwankte mit der Erhitzungsdauer und wurde besonders durch Übergangswiderstände zwischen Kohle und Silundum beeinflusst. Durchschnittlich wurden verbraucht zur Erreichung von

1200°	100 Amp.	bei 12 bis 20 Volt Spannung.
1400°	150 „	
1600°	200 „	

Den Gleichstrom lieferte ein Motordynamo, die Stromstärke wurde durch einen Widerstand im Erregerstrom der Dynamomaschine reguliert. Der Ofen hat sich bis 1700° ausgezeichnet bewährt, trotzdem das Silundum

nicht ganz unverbrennlich ist. Oberhalb 1500° ist das Heizrohr mit einem weissen Nebel von Siliciumdioxyd gefüllt. Auch bildet sich reichlich Kohlenoxyd, das aber nicht unverbrannt in die Atmosphäre gelangt und deshalb den Experimentator nicht belästigt.

c. Die Temperaturmessung.

Bis 1400° wurden zwei Thermoelemente nach Le Chatelier benutzt; wir haben sie beim Erstarrungspunkt des Antimons, Silbers und Goldes in bekannter Weise geeicht und danach die Ablesungen korrigiert. Bei längerm Erhitzen auf mehr als 1400° wurden die Drähte des Thermoelementes regelmässig brüchig, auch dann, wenn die Einwirkung der Ofengase durch Zuleiten von Stickstoff oder Luft in das Pyrometerschutzrohr ausgeschlossen wurde. Deshalb wurde für die Messung höherer Temperaturen ein von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüftes Wannersches Pyrometer benutzt. Es wurde in einer Entfernung von 20 cm von der hintern Ofenwand aufgestellt; gegen die Wärmestrahlung des Ofens waren Pyrometer und Experimentator durch einen Aluminiumblechschirm geschützt. Unmittelbares Beobachten des Ofenraumes und des Absorptionsrohres war nicht möglich, weil der das Heizrohr erfüllende Nebel von Siliciumdioxyd einen grossen Teil der Strahlung absorbierte. Deshalb wurde das schon erwähnte Porzellanrohr *O* eingeführt und das Pyrometer auf das geschlossene Rohrende eingestellt. Dass die so abgelesenen Werte den im Absorptionsrohr herrschenden Temperaturen sehr genau entsprachen, konnte später bei der Untersuchung des Nickels, Eisens und Palladiums festgestellt werden. Beim Erhitzen der drei Metalle war der Schmelzpunkt an dem Gange der Wasserstoffabsorption deutlich zu erkennen. Die auf diesem Wege mit dem Wannerschen Pyrometer ermittelten Schmelzpunkte des Nickels, Eisens und Palladiums lagen bei 1450, 1510 und 1550°, während nach den zuverlässigsten Schmelzpunktsbestimmungen die Werte 1451, 1520 und 1549°[1]) jetzt als die richtigen angesehen werden. Die vortreffliche Übereinstimmung der beiden Zahlenreihen beweist die Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit der angewandten Methode.

d. Die Messmethode.

Die im Absorptionsrohr als „frei + absorbiert" vorhandene Gasmenge ist früher[2]) als Differenz von Anfangsvolumen und Büretten-

---

[1]) Guertler, Metallographie, S. 76 (1909). Der Palladiumschmelzpunkt ist neuerdings mit dem Stickstoffthermometer zu $1549{\cdot}5 \pm 2°$ bestimmt worden (Day und Sosmann, Americ. Journ. of Science [4] **29**, 93 (1910).

[2]) Sieverts und Hagenacker, Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, **115** (1909)

volumen bestimmt worden. Diese Art der Messung setzt voraus, dass Gasverluste nicht auftreten, und dass die Einstellungen nach Erreichung des Gleichgewichtes konstant bleiben. Die Methode konnte deshalb beim Kupfer für Stickstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd ohne weiteres Anwendung finden, nicht so für Wasserstoff und Schwefeldioxyd. Bei beiden wurde auch nach Einstellung des Absorptionsgleichgewichtes eine stetige Abnahme des Gasvolumens beobachtet und bei der Kontrolle ein mit der Dauer des Versuches wachsender Gasverlust, etwa von der Grösse der eben erwähnten Volumenabnahme. Um die Ergebnisse von solchen Störungen unabhängig zu machen, haben wir den folgenden Weg eingeschlagen: in der Bürette wurde ein bestimmtes Gasvolumen abgemessen, und die Verbindung mit dem vorher evakuierten und auf die Versuchstemperatur erhitzten Absorptionsrohr hergestellt. Nur wenn die Temperatur so hoch lag, dass ein Evakuieren des Rohres nicht möglich war, wurde das Gas bei niederer Temperatur (ca. 1300°) eingelassen, und dann das Erhitzen fortgesetzt. Die Absorption wurde an dem Steigen des Quecksilberniveaus in der Bürette verfolgt; nach einiger Zeit sank die Geschwindigkeit der Volumenabnahme auf einen kleinen und konstanten Betrag. Nun wurde die Verbindung zwischen Bürette und Absorptionsrohr unterbrochen und in dem gleichen Augenblick der Hahn zur Pumpe geöffnet. Lag die Versuchstemperatur über 1300°, so wurde das Rohr möglichst rasch auf 1200 bis 1300° abgekühlt und dann erst die Verbindung mit der Pumpe hergestellt. Das Volumen des abgepumpten Gases war unabhängig von der Dauer des Versuches wie von dem Gasverlust, abhängig nur von der Menge des Kupfers, von Temperatur und Gasdruck[1]). Wir haben deshalb das durch die Luftpumpe am Schluss der Versuche erhaltene Gasvolumen als „frei + absorbiert" in die Tabellen eingesetzt. Zur Bestimmung des „freien Gasvolumens" im Reaktionsrohr bei verschiedenen Temperaturen und Drucken diente wie früher Stickstoff; es kann hier auf die Arbeit von Sieverts und Hagenacker (loc. cit.) verwiesen werden. Auch für die Ausführung der Versuche mit wechselndem Druck gilt das dort Gesagte. Die Einstellung der Volumina in den Temperatur- und Druckversuchen wurde bald durch Gasaufnahme, bald durch Gasabgabe bewirkt, die Gleichgewichte also „von beiden Seiten" erreicht.

---

[1]) Die Belege dafür sind auf S. 289 und S. 296 gegeben.

E. Kupfer und Wasserstoff.

Das Lösungsvermögen des festen Kupfers für Wasserstoff ist in einer frühern Arbeit ausführlich behandelt worden. Wir haben die Messungen bis zum Schmelzpunkt ergänzt[1]).

Die älteste Beobachtung über die Löslichkeit des Wasserstoffes in flüssigem Kupfer stammt von Caron[2]). Sie wurde später von Hampe (loc. cit.) bestätigt. Caron liess Kupfer in einem Schiffchen aus glasiertem Porzellan in einem Wasserstoffstrom schmelzen und erstarren; dabei spratzte und stieg das Metall im Augenblick des Festwerdens, und der entstandene Regulus zeigte namentlich an der untern Fläche tiefe Hohlräume. Die Erscheinung trat nicht ein, wenn Schiffchen aus verglühtem Porzellan, aus Kalk oder aus Retortengraphit benutzt wurden.

Versuche mit Wasserstoff.

Im folgenden wird zunächst der Verlauf eines Versuches geschildert, bei dem 30 g Kupfer in einem 9 cm langen Magnesiaschiffchen mit Wasserstoff[3]) erhitzt wurden. Zuerst wurde das Metall von geringen Mengen Oxydul befreit und der gebildete Wasserdampf durch die Pumpe entfernt. Dann wurde bei 800° Wasserstoff zugelassen; als die Temperatur gesteigert wurde, dehnte sich das Gas aus, infolge einer beginnenden Absorption jedoch weniger als in dem entsprechenden Stickstoffversuch. Gegen 1100° stieg das Quecksilber in der Bürette rasch: das schmelzende Kupfer nahm reichlich Wasserstoff auf. Bei weiterem Erhitzen überwog die Absorption die thermische Ausdehnung, und das Volumen nahm weiter ab. Bei 1200° wurde der Hahn zur Bürette geschlossen und zur Pumpe geöffnet. Das Entweichen des gelösten Wasserstoffes aus dem zähflüssigen Metall war deutlich an einer Erschütterung des Absorptionsrohres und der Verbindungskapillaren zu spüren. Durch Abpumpen gelang es, sämtliches Gas aus dem flüssigen Metall zu entfernen.

Die Absorption von Wasserstoff durch Kupfer vollzog sich im Augenblick der ersten Berührung sehr rasch und verlief mit der Annäherung an den Gleichgewichtszustand mit abnehmender Geschwindigkeit. Bei 1100° war das Gleichgewicht nach 20 Minuten stets erreicht: in noch kürzerer Zeit bei höherer Temperatur. Die Volumenabnahme während eines Versuches bei 1123° veranschaulicht die folgende Tabelle:

---

[1]) Sieverts und P. Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 129 (1907).

[2]) Compt. rend. **63**, 1129 (1866). [Dingl. polyt. Journ. **183**, 384 (1867)].

[3]) Darstellung: siehe Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 133 (1907).

Zeit nach Beginn des Versuches in Minuten	Stand der Bürette ccm	Volumenabnahme in 5 Minuten
2	10·00	
7	9·36	0·64 ccm
12	9·03	0·33 „
17	8·85	0·18 „
22	8·67	0·18 „

Nach 20 Minuten hat die Volumenabnahme einen kleinen konstanten Betrag erlangt (0·18 ccm in 5 Minuten), eine feste Einstellung war nicht zu erreichen. Wie schon erläutert ist (S. 287), wurde dann der Versuch abgebrochen und die abgepumpte Gasmenge als „frei + absorbiert" in Rechnung gezogen. Der Wert war unabhängig von der Dauer des Versuches und dem Gasverlust:

Versuchsdauer	Gasverlust	Abgepumpte Gasmenge („frei + absorbiert")
20 Minuten	0·96 ccm	11·08 ccm
40 „	1·42 „	10·97 „

Die Gründe für die dauernde Volumenabnahme nach Einstellung des Gleichgewichtes und damit für die Gasverluste während des Versuches sind noch nicht ganz klargestellt. Ein Teil des Gases verschwindet aus dem Absorptionsrohr durch Diffusion oder eine Reaktion zwischen Porzellan und Wasserstoff, wie ein Leerversuch bei 1250° zeigte.

Volumenabnahme in 60 Minuten	nach einer Erhitzungsdauer von
0·55 ccm	120 Minuten
0·28 „	210 „
0·15 „	530 „

Die Kontrolle ergab einen der Gesamtabnahme des Volumens gleichen Gasverlust. Zu bemerken ist, dass die Verluste während des Versuches kleiner wurden. Bei Gegenwart des Metalles mussten noch andere Ursachen für das Verschwinden des Gases vorhanden sein, denn die Gasverluste waren stets erheblich grösser als in den Leerversuchen. Reduktion von Kupferoxydul konnte nicht vorliegen, weil das geschmolzene Kupfer vor jeder Versuchsreihe hinreichend mit Wasserstoff vorbehandelt war. Man könnte entweder an eine geringe oxydische und nur langsam reduzierbare Verunreinigung des Kupfers denken oder an eine chemische Reaktion zwischen Metall, Gefässwand und Wasserstoff[1]). Während des

[1]) Bei Anwendung glasierter Schiffchen geht das Kupfer in die Glasur über und macht sie leicht schmelzbar.

Erhitzens in Wasserstoff bedeckte sich die innere Rohrwandung und der Porzellanstab in der Nähe des Metalles mit einer kupferroten Schicht, als ob eine flüchtige Kupferverbindung dorthin destilliert sei. Die Erscheinung trat nur in Wasserstoff auf, nach dem Erhitzen in andern Gasen oder im Vakuum wurde sie nicht beobachtet. Vielleicht hängt sie mit dem Gasverlust ursächlich zusammen.

Um die Löslichkeit des Wasserstoffes in festem Kupfer nahe dem Schmelzpunkt kennen zu lernen, wurden zwei Bestimmungen bei 919 und 1021° gemacht.

Tabelle 2.

Festes *Cu* und H_2. Angewandt: 29·73 g *Cu*.

Versuchsdauer in Min.	Anfangsvolumen	Druck	Bürettenvolumen	frei + abs.	frei	abs.
20	28·19 ccm	752	16·77	11·42	10·44	0·98
30			16·83	11·36	10·16	1·20

Kontrolle: Bürettenvol. 16·83
Abgepumpt: 11·23
28·06 Verlust 0·13.

Das Kupfer wurde vorher in Wasserstoff zusammengeschmolzen. Die Ergebnisse[1]) schliessen sich gut an die früher bis 725° bestimmten Zahlen[2]) an, wie aus der graphischen Darstellung hervorgeht (Fig. 2).

Eine genaue Nachprüfung des Systems festes Kupfer—Wasserstoff ist in Aussicht genommen, dabei soll auch der Einfluss des Druckes berücksichtigt werden. Bemerkenswert erscheint, dass die Einstellung des Absorptionsgleichgewichtes an einem kompakten Kupferregulus sich ziemlich rasch vollzieht. Das entspricht der Fähigkeit des Wasserstoffes, durch festes Kupfer zu diffundieren, und zwar um so schneller, je höher die Temperatur ist[3]). Das gleichmässige Verhalten der 0·5 mm starken Kupferdrahtstücke in der frühern Untersuchung und des zu einem einzigen Stück zusammengeschmolzenen Metalles des letzten Versuches spricht deutlich dafür, dass die Aufnahme des Wasserstoffes nicht von der Oberfläche des Kupfers, sondern von seiner Gesamtmenge abhängig ist, wie das kürzlich auch für Nickel und Palladium nachgewiesen werden konnte[4]).

[1]) Da bei diesem Versuch das Volumen nach der Einstellung des Gleichgewichtes konstant blieb, wurde er noch in der alten Weise ausgeführt und berechnet [vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 120—123 (1909)].

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 145 (1907). Der daselbst angeführte Wert für 800° (korrigiert 828°) ist sicher zu klein und deshalb schon damals eingeklammert.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 190 ff. (1907).

[4]) vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 893 (1910).

Das **flüssige** Kupfer wurde bis 1327° in Abständen von 50° mit dem Heraeusofen untersucht; mit Hilfe des Silundumofens wurden die Bestimmungen bis 1520° ausgedehnt. Die hohen Temperaturen wurden in diesem Falle ausnahmsweise mit dem Thermoelement gemessen. Aus der Regelmässigkeit der Resultate geht hervor, dass der Übergang von einer Ofenform zur andern keinen Fehler verursachte, und dass die gewonnenen Zahlen untereinander vergleichbar sind.

In Tabelle 3 sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt. Die Bedeutung der meisten Zahlen ist nach den Überschriften ohne weiteres verständlich. Als Versuchsdauer ist die Zeit nach dem Einlassen des Gases in das Absorptionsrohr gerechnet. In der vorletzten Spalte findet man die Geschwindigkeit der Volumenabnahme nach Einstellung des Gleichgewichtes, ausgedrückt in ccm für je fünf Minuten. Da der Wert für „frei + absorbiert" das abgepumpte Gasvolumen angibt, und das Bürettenvolumen die Endeinstellung der Bürette bedeutet, so ergibt die Addition der beiden Zahlen das gesamte zum Schluss des Versuches noch in dem Apparat vorhandene Gasvolumen. Durch Subtraktion dieser Summe von dem Anfangsvolumen ist der Gasverlust in der letzten Spalte berechnet.

Tabelle 3.

Flüssiges Kupfer und Wasserstoff.

Metallmenge *g Cu*	Versuchsdauer in Minuten	Druck mm *Hg*	Temperatur	Anfangsvolumen	Bürettenvolumen	frei + abs.	frei	abs.	Rückgang	Gasverlust
29·73	20	752	919	28·19	16·77	11·42	10·44	0·98	0·00	0·06
„	30		1021	—	16·83	11·36	10·16	1·20	0·00	0·07
64·53 [1]	21	755	1123	24·12	8·83	14·62	10·24	4·38	0·17	0·67
„	18		1174	24·58	8·96	14·95	9·97	4·98	0·18	0·67
„	22		1225	24·39	8·16	15·36	9·75	5·61	0·18	0·87
„	21		1276	24·20	7·31	15·72	9·53	6·19	0·23	1·17
„	19		1327	24·33	7·01	16·16	9·33	6·83	0·25	1·16
60·25 [1]	15		1420	23·35	8·79	14·80	7·44	7·36	0·16	+ 0·24
„	15		1520	25·25	8·61	16·28	7·22	9·06	0·27	0·36
49·82	20	751	1123	20·23	8·62	11·42	7·88	3·54	0·07	0·19
„			1225	22·69	10·82	11·92	7·68	4·24	0·03	+ 0·05
„			1327	20·32	7·20	12·86	7·40	5·46	0·13	0·26
64·53 [1]	18	1046	1123	41·99	22·10	19·54	14·19	5·35	0·06	0·35
„	19	971		33·83	14·96	18·23	13·14	5·09	0·11	0·67
„	18	883		25·96	8·28	16·86	11·98	4·88	0·13	0·82
„	22	606		29·56	17·11	12·17	8·23	3·94	0·06	0·28
„	19	403		17·14	8·15	8·65	5·47	3·18	0·06	0·34
„	14	281		13·53	6·98	6·54	3·81	2·73	0·07	0·01

[1]) Bei Anwendung so grosser Kupfermengen musste das Metall auf zwei Schiffchen und über einen Raum von 16 cm Länge verteilt werden. Das Temperaturgefälle in

Um zunächst den Einfluss der Temperatur auf die Absorption deutlich werden zu lassen, sind in der Tabelle 4 die bei verschiedener Temperatur und Atmosphärendruck gelösten Mengen zusammengestellt. Von einer Umrechnung auf 760 mm wurde abgesehen, weil die Druckabweichungen zu gering waren. Die zweite und dritte Reihe gibt an, wieviel Milligramm Wasserstoff von 100 g festem und flüssigem Kupfer gelöst wurden, in der letzten Reihe endlich ist berechnet, wieviel Volumina Wasserstoff von 0° und 760 mm ein Volumen flüssiges Kupfer aufnimmt; das spezifische Gewicht des Metalles ist dabei gleich 8·9 gesetzt.

Tabelle 4.

Temperatur °	623	725	919	1021	*Fp*	1123	1174	1225	1276	1327	1420	1520
100 g festes *Cu* lösen mg H_2	0·084	0·122	0·287	0·360	0·41	—	—	—	—	—	—	—
100 g flüssiges *Cu* lösen mg H_2	—	—	0·313	0·440	0·54	0·608	0·694	0·781	0·862	0·951	1·097	1·350
1 Volumen *Cu* löst Vol. H_2	—	—	—	—	—	0·60	—	0·77	—	0·94	1·09	1·34

Der Schmelzpunkt des reinen Kupfers liegt bei 1084°. Unterkühlen lässt sich das Metall nicht, und die Absorptionswerte für das flüssige Kupfer bei 919 und 1021° sind auf einem Umweg gewonnen worden. Bei der Untersuchung der Kupfer- und Silberlegierungen wurde nämlich gefunden, dass ein Zusatz von Silber das Absorptionsvermögen nicht ändert, während er den Schmelzpunkt des Kupfers stark herabdrückt. Die beiden Werte sind daher mit flüssigen Kupfer–Silberlegierungen von hinreichend niedrigem Schmelzpunkt bestimmt worden.

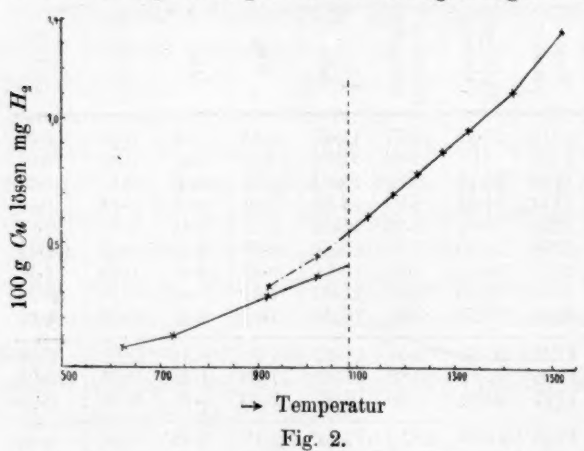


Fig. 2.

Aus der graphischen Darstellung (Fig. 2) geht hervor, dass die Löslichkeit des Wasserstoffes in festem und geschmolzenem Kupfer nahezu geradlinig mit der Tem-

diesem Teile des Ofens betrug von der Mitte nach beiden Seiten je etwa 30°. Die in der Tabelle angegebenen Temperaturen sind wie immer die in der Mitte des Heizrohres gemessenen.

peratur steigt, und zwar in der flüssigen Phase rascher als in der kristallinischen. Beim Kupferschmelzpunkt wächst die Löslichkeit sprungweise von 0·41 auf 0·54 mg H_2. Bei gleicher Temperatur löst also das flüssige Metall mehr Wasserstoff als das feste.

Über den Einfluss des Druckes auf die Absorption gibt Tabelle 5 Auskunft, die dazugehörigen Versuchsdaten finden sich am Schluss von Tabelle 3 (S. 291).

Tabelle 5.

Versuchstemperatur: 1123°; angewandt: 64·53 g *Cu*.

Druck	100 g *Cu* lösen mg H_2	$\frac{\sqrt{p}}{m}$	$\frac{p}{m}$
1046	0·745	43·5	1410
971	0·705	44·2	—
883	0·680	43·7	—
775	0·610	45·1	1240
606	0·549	45·1	—
403	0·443	45·3	—
281	0·380	44·2	740

Die Zahlen der 3. und 4. Spalte zeigen, dass nicht das Henrysche Gesetz gilt, sondern dass die gelöste Menge der Quadratwurzel aus dem Gasdruck proportional ist, denn der Quotient $\frac{\sqrt{p}}{m}$ ist annähernd konstant. Dieselbe Beziehung ist für alle andern bis jetzt untersuchten Metallgaslösungen gefunden worden.

Schon vorher ist erwähnt worden, dass es sich bei der Absorption von H_2 durch festes Kupfer um eine Oberflächenerscheinung nicht handeln kann. Erst recht gilt das natürlich für das flüssige Metall, wie die Spratzerscheinungen deutlich beweisen. Wir haben noch durch besondere Versuche den Nachweis geführt, dass die Menge des absorbierten Wasserstoffs dem Gewicht des angewandten Kupfers direkt proportional ist. Die Zahlen der Tabelle 6 sind ohne weiteres verständlich.

Tabelle 6.

	g *Cu*	mg H_2 gelöst bei 760 mm und		
		1123°	1225°	1327°
a	49·82	0·318	0·381	0·491
b	64·53	0·394	0·505	0·614
$\frac{a}{b}$	0·77	0·83	0·76	0·80

Die Übereinstimmung der Quotienten $\frac{a}{b}$ darf als ausreichend bezeichnet werden, wenn man bedenkt, dass die Werte für a und b ver-

schiedenen Versuchsreihen angehören, bei denen kleine Unterschiede, wie z. B. in der Lage des Thermoelements und in andern experimentellen Einzelheiten nicht zu vermeiden sind.

F. Kupfer und Schwefeldioxyd.

Wenn bei der Raffination Schwarzkupfer in oxydierender Atmosphäre geschmolzen wird, so werden zunächst die metallischen Verunreinigungen oxydiert und verschlackt. Erst wenn das Kupfer einen gewissen Reinheitsgrad erlangt hat, nimmt auch der Schwefel an der Reaktion teil. Äusserlich ist das an einem Aufwallen des geschmolzenen Metalls zu erkennen; an zahlreichen Stellen der Oberfläche werden Kupferteilchen emporgespritzt, und das Metallbad macht fast den Eindruck einer siedenden Flüssigkeit. In diesem Abschnitt der Kupferraffination, der „Brat- oder Reaktionsperiode", tritt das in der Schmelze befindliche Kupfersulfür mit Kupferoxydul in Wechselwirkung, und es bildet sich Schwefeldioxyd und Kupfer: $Cu_2S + 2\,Cu_2O = SO_2 + 6\,Cu$. Durch das Entweichen des Gases werden die Erscheinungen des Bratens hervorgerufen. Ein Teil des Schwefeldioxyds aber wird hartnäckig von dem Metallbade zurückgehalten, denn das Gas ist in flüssigem Kupfer löslich. Beim Erstarren büsst das Kupfer sein Lösungsvermögen für Schwefeldioxyd ein; das Gas entweicht, das Metall steigt in der Form und bildet Auswüchse an der Oberfläche. Die richtige Erkenntnis der geschilderten Vorgänge verdanken wir Boettger[1]), der auch das moderne Verfahren zur Entfernung des schädlichen Schwefeldioxydes durch Polen in die deutsche Kupferraffination eingeführt hat.

Wenn für ausreichende Sauerstoffzufuhr gesorgt wird, und man den Prozess nicht zu früh abbricht, so wird der gesamte Schwefel des Kupferbades in Schwefeldioxyd übergeführt und durch Polen entfernt. Lässt man Schwefeldioxyd auf flüssiges Kupfer einwirken und das Metall in dem Gase erstarren, so gibt die Analyse des Metalls zwar einen geringen Schwefelgehalt, bei der mikroskopischen Prüfung aber ist, wie Heyn und Bauer[2]) gefunden haben, Kupfersulfür nur in sehr geringer Menge nachweisbar. Wahrscheinlich wird ein Teil des Schwefeldioxyds von dem erstarrenden Kupfer eingeschlossen und zurückgehalten. Auch im festen Zustande wirken die Kupferverbindungen des Sauerstoffs und Schwefels aufeinander ein, und bei 1000° lässt sich in einem Stickstoffstrom nach kurzer Zeit die vollständige Umsetzung eines der Glei-

[1]) Die erste Beobachtung stammt aus dem Jahre 1844; vgl. Boettgers Mitteilung in Wagners Jahresbericht. 1876, 189.

[2]) Metallurgie 3, 73 (1906).

chung entsprechenden Gemisches ($Cu_2S + 2\,Cu_2O$) von Kupfersulfür und Kupferoxydul erreichen[1]).

Quantitative Angaben über die Löslichkeit des Schwefeldioxyds in Kupfer fehlen bis jetzt ganz. Hampe hat in seiner Abhandlung über Metallurgie des Kupfers auch dem Schwefeldioxyd eine ausführliche Besprechung gewidmet und eine interessante Anregung für die experimentelle Bestimmung des Schwefeldioxyds im flüssigen Kupfer gegeben. Sein Vorschlag — Ausgiessen des gashaltigen Metalles in flüssige Soda — ist unseres Wissens niemals ausgeführt worden.

Versuche mit Schwefeldioxyd.

Das Schwefeldioxyd hat bis 1700° nach den Untersuchungen von Victor Meyer und Langer[2]) normales Molekulargewicht, eine Dissociation des Gases war also nicht zu befürchten. Bei den Versuchen befand sich das Kupfer in einem glasierten, gefächerten Porzellanschiff. Darin konnte es nicht zusammenfliessen, sondern blieb in drei Teile gesondert und bot dem Gase eine verhältnismässig grosse Oberfläche.

Die Ausführung und Berechnung der Versuche geschah wie beim Wasserstoff. Das Schwefeldioxyd war von Kahlbaum in einer Stahlbombe bezogen und wurde über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die absorbierten Gasmengen waren erheblich grösser als beim Wasserstoff und verursachten daher beim Entweichen ein erhebliches Verspritzen des Metalles. Deshalb wurde beim Abpumpen des Schwefeldioxyds die Verbindung mit der Pumpe nur ganz allmählich hergestellt. Aus dem flüssigen Metall liess sich der letzte Rest des Gases nur durch lange andauerndes Evakuieren entfernen, während er beim Erstarren sofort frei wurde; daher wurde das Metall jedesmal während des Abpumpens unter den Schmelzpunkt abgekühlt.

Wie bei den Wasserstoffversuchen war auch mit Schwefeldioxyd keine konstante Einstellung in der Messbürette zu erzielen. Nach Erreichung des Gleichgewichtes nahm das Gasvolumen langsam und gleichmässig weiter ab. Gewöhnlich war der Rückgang des Volumens wie in dem folgenden Beispiel nach 30 Minuten konstant geworden. Die Versuche wurden deshalb meist eine halbe Stunde nach dem Einlassen des Gases abgebrochen. Wenn die durch Abpumpen als frei + absorbiert bestimmte Menge wirklich dem Absorptionsgleichgewicht entsprach, so musste sie unabhängig sein von der Grösse des Gasverlustes.

---

[1]) Doeltz u. Graumann, Metallurgie **4**, 421 (1907).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 1501 (1885).

Versuchstemperatur: 1123°.

Zeit nach Beginn des Versuches in Minuten	Stand der Bürette ccm	Volumenabnahme in 5 Minuten
5	22·30	
		3·55 ccm
10	18·75	
		1·10
15	17·65	
		0·33
20	17·32	
		0·15
25	17·17	
		0·10
30	17·07	
		0·10
35	16·97	
		0·09
40	16·80	

Das war in der Tat der Fall. Die folgenden Zahlen wurden in einer Versuchsreihe nacheinander erhalten.

Temperatur: 1225°.

Gasverlust	Abgepumpt (frei + absorbiert)
1·45	27·35
0·83	27·30
0·34	27·25

Auch wenn ein leeres Porzellanrohr mit Schwefeldioxyd erhitzt wurde, ging ein Teil des Gases verloren — sei es durch Diffusion oder durch eine Reaktion zwischen dem Porzellan und Schwefeldioxyd — aber bei Gegenwart von Metall waren die Verluste stets grösser. Besonders oberhalb 1400° verschwand das Gas sehr rasch (3 ccm in 5 Minuten bei 10 g Kupfer, vgl. Tabelle 7). Neben dem Lösungsvorgang vollzieht sich namentlich bei sehr hohen Temperaturen wahrscheinlich eine chemische Reaktion, entweder zwischen Schwefeldioxyd und Kupfer allein oder unter Mitbeteiligung des Porzellans. Es ist von vornherein wahrscheinlich, dass dabei kein Sauerstoff frei wird, doch haben wir uns durch einen besonderen Versuch davon überzeugt:

28 g Kupfer wurden im Porzellanrohr auf 1200° erhitzt und eine Stunde lang trockenes Schwefeldioxyd darüber geleitet. Das austretende Gas wurde von Bromnatronlauge vollständig absorbiert. Nach dem Erkalten gab das Metall beim Übergiessen mit konzentrierter Salzsäure deutlich Schwefelwasserstoffreaktion. Es enthielt also Kupfersulfür, das ja auch Heyn und Bauer nach dem Schmelzen des Kupfers in Schwefeldioxyd in geringer Menge beobachtet haben.

An eine einfache Umkehrung der Reaktion: $2\,Cu_2O + Cu_2S = 6\,Cu + SO_2$ darf man kaum denken, denn beim Erhitzen im Vakuum müsste das gebildete Oxydul und Sulfür sich wieder zu Schwefeldioxyd umsetzen[1].

[1]) Auch die Reaktion $3\,SO_2 \rightarrow 2\,SO_3 + S$ ist wenig wahrscheinlich; sie würde

Tabelle 7.

Kupfer und Schwefeldioxyd.

Metall-menge g *Cu*	Versuchs-dauer in Minuten	Druck in mm *Hg*	Tempe-ratur	Anfangs-volumen	Büretten-volumen	frei + ab-sorbiert	frei	absorbiert	Rückgang	Gas-verlust
87·00 g	15	757	817	28·75	18·41	10·13	10·12	0·01	0·06	0·21
			919	46·66	36·89	9·69	9·68	0·01	0·05	0·08
			1021	36·89	27·57	9·32	9·24	0·08	0·06	0·00
5·00 g	20	756	1123	31·15	14·37	16·41	9·37	7·04	0·27	0·37
			1225	29·97	10·91	18·46	9·12	9·34	0·19	0·60
			1327	30·95	9·40	20·69	8·76	11·93	0·20	0·86
10·00 g	20	743	1123	34·27	9·15	24·41	9·23	15·18	0·13	0·71
	15	742	1174	36·58	9·97	25·79	9·10	16·69	0·05	0·82
		742	1225	37·39	8·75	28·00	8·98	19·02	0·17	0·64
		736	1276	37·91	6·52	29·99	8·73	21·26	0·25	1·40
		732	1327	40·24	7·18	31·60	8·50	23·10	0·21	1·46
	20	759	1400	49·69	5·40	36·78	8·32	28·46	1·02	7·51
		759	1500	59·16	5·11	40·30	7·90	32·40	3·10	13.75
	20	999	1123	49·21	18·18	30·15	12·42	17·73	0·07	0·88
		513		32·96	13·73	19·11	6·38	12·73	0·07	0·12
		322		19·77	5·23	14·10	5·00	10·10	0·02	0·44
		115		9·18	1·37	7·70	1·43	6·27	0·00	0·11
		54		4·50	0·23	4·21	0·67	3·54	0·06	0·06
	15	993	1174	49·66	17·97	31·08	12·18	18·90	0·05	0·61
		558		27·00	5·43	21·47	6·85	14·62	0·10	0·10
		312		18·82	3·62	14·97	3·83	11·14	0·04	0·23
		96		7·60	0·86	6·53	1·18	5·35	0·04	0·21
	15	969	1225	49·69	15·91	33·02	11·73	21·29	0·02	0·76
		530		28·24	4·93	22·67	6·42	16·25	0·11	0·64
		303		17·93	1·22	16·33	3·67	12·66	0·19	0·38
		81		8·90	0·60	7·94	1·18	6·76	0·02	0·36
	15	968	1276	52·56	15·61	35·18	11·49	23·69	0·06	1·77
		542		29·62	4·51	24·81	6·43	18·38	0·08	0·30
		313		19·45	1·75	17·07	3·71	13·36	0·14	0·63
		85		9·83	0·74	8·31	1·01	7·30	0·03	0·81
	15	934	1327	50·70	12·40	36·88	10·85	26·03	0·21	1·52
		531		29·06	1·98	26·22	6·17	20·05	0·14	0·86
		264		19·32	0·99	17·32	3·07	14·25	0·11	1·01
		81		10·10	0·60	8·98	0·95	8.03	0·00	0·52
		23		4·81	0·27	4·30	0 27	4·03	0·01	0·24

Vielleicht geben Porzellan und Kupfer mit dem Sauerstoff des Schwefeldioxyds eine beständige Kupferoxydulverbindung, die mit Kupfersulfür nicht mehr zu reagieren vermag. Dabei würde das Porzellan eine ähnliche Rolle spielen wie Reduktionsmittel (Kohlenstoff, Wasserstoff), bei deren Gegenwart das Kupfer den Schwefel des Schwefeldioxydes

---

ausserdem zu dem gleichen Resultat führen, da $2SO_3$ bei so hohen Temperaturen völlig in $2SO_2 + O_2$ dissociieren und Schwefel und Sauerstoff sofort von Kupfer gebunden werden.

begierig aufnimmt[1]). Eine endgültige Lösung der Frage wird nur eine eingehende mikroskopische Untersuchung des unter wechselnden Bedingungen mit Schwefeldioxyd behandelten Kupfers bringen können. Ausserdem wird es nützlich sein, die Einwirkung von Kupferoxydul und Kupfersulfür auf die Löslichkeit des Schwefeldioxyds in geschmolzenem Kupfer zu studieren.

In der Tabelle 7 (S. 297) sind ganz in derselben Weise wie beim Wasserstoff die Versuchsergebnisse über den Einfluss von Temperatur und Gasdruck auf die Löslichkeit wiedergegeben.

Wir entnehmen der Zusammenstellung zunächst die auf den Einfluss der Temperatur bezüglichen Werte. Die Menge des gelösten Stoffes ist auf 100 g Kupfer bezogen und in Gramm ausgedrückt; die Zahlen sind von dem zufällig herrschenden Barometerdruck auf 760 mm *Hg* nach der sich aus den Druckversuchen ergebenden Gesetzmässigkeit umgerechnet.

Temperaturen	817	919	1021	*Fp*	1123	1174	1225	1276	1327	1400	1500
100 g *Cu* lösen g SO_2	0	0	0	0·41	0·453	0·492	0·563	0·627	0·705	0·835	0·950
1 Vol. *Cu* löst Vol. SO_2	—	—	—	—	13·8	—	17·1	—	21·4	25·4	28·8

Festes Kupfer absorbiert weder in Form dicker Stäbe, noch als dünner Draht messbare Mengen Schwefeldioxyd, um so reichlicher wird das Gas von dem geschmolzenen Metall aufgenommen. Die Absorptionswerte sind dem Gewichte nach die grössten, die bis jetzt an Metallgaslösungen gemessen sind. Oberhalb 1400° ist auch das von 1 Vol. Kupfer gelöste Gasvolumen grösser als bei irgend einem andern Metall oder Gase. (1 Vol. Silber löst im Höchstfalle etwa 24 Vol. Sauerstoff von Atmosphärendruck.) Da bei 1500° das Gas etwa $5^1/_2$ mal soviel Raum einnimmt wie bei 0°, so absorbiert 1 Vol. flüssiges Kupfer bei 1500° etwa 160 Vol. Schwefeldioxyd von gleicher Temperatur und Atmosphärendruck. Die Löslichkeit des Schwefeldioxydes wächst mit der Temperatur, sie steigt in dem Intervall von 1100 bis 1500° auf über das Doppelte (vgl. Fig. 3)[2]).

Durch eine besondere Versuchsreihe haben wir uns noch vergewissert, dass die absorbierten Gasmengen der Metallmenge proportional waren.

---

[1]) Heyn und Bauer, Metallurgie 3, 73 (1906).

[2]) Für andere Gasdrucke muss die Löslichkeitskurve ganz in derselben Weise verlaufen, weil für verschiedene Temperaturen die gleiche Beziehung zwischen Druck und absorbierter Menge besteht (vgl. S. 301). Dasselbe gilt sicher auch für das System Kupfer—Wasserstoff.

Tabelle 8.

	g Cu	g SO_2 gelöst bei 760 mm und 1123°	1225°	1327°
a	5·00	0·0212	0·0279	0·0355
b	10·00	0·0453	0·0563	0·0705
$\frac{a}{b}$	0·50	0·47	0·50	0·50

Die Quotienten $\frac{a}{b}$ zeigen nur ganz geringe, durch die Versuchsfehler bedingte Abweichungen voneinander (vgl. S. 293 f.), die gelöste Menge ist also der Metallmenge proportional.

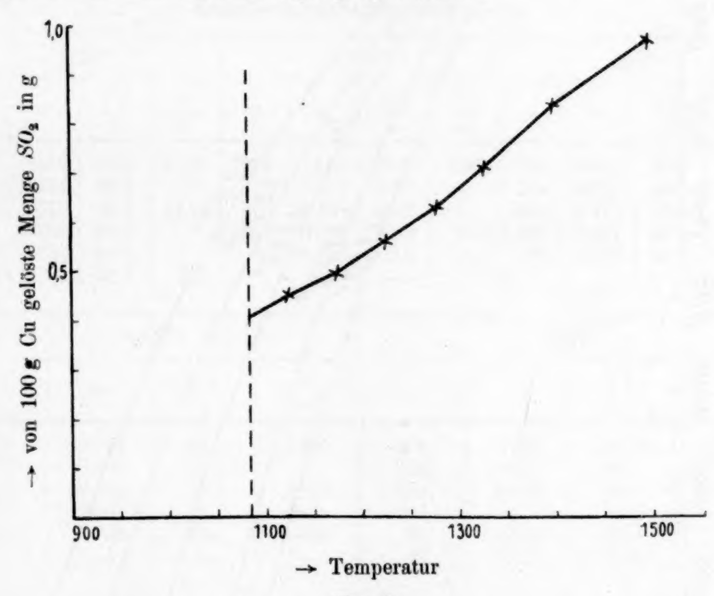


Fig. 3.

Um die zwischen Löslichkeit und Druck bestehende Gesetzmässigkeit kennen zu lernen, haben wir die absorbierten Mengen bei fünf verschiedenen Versuchstemperaturen und wechselndem Druck gemessen. Erst nachdem die 27 Einzelversuche beendet waren, wurden die Resultate berechnet. Da wir nicht glaubten, dass für die Löslichkeit des Schwefeldioxydes ein ähnlich einfaches Gesetz gelten würde wie für die des Wasserstoffes, haben wir zunächst die Annahme gemacht, dass zwischen der absorbierten Menge m und dem Gasdruck p für eine gegebene Temperatur die Beziehung gültig sei: $m = ap^b$. Die Konstanten a und b der Gleichung lassen sich leicht bestimmen, wenn m und p

bekannt sind. Logarithmiert man den Ausdruck, so erhält man die Gleichung einer geraden Linie:

$$\log m = \log a + b \log p$$

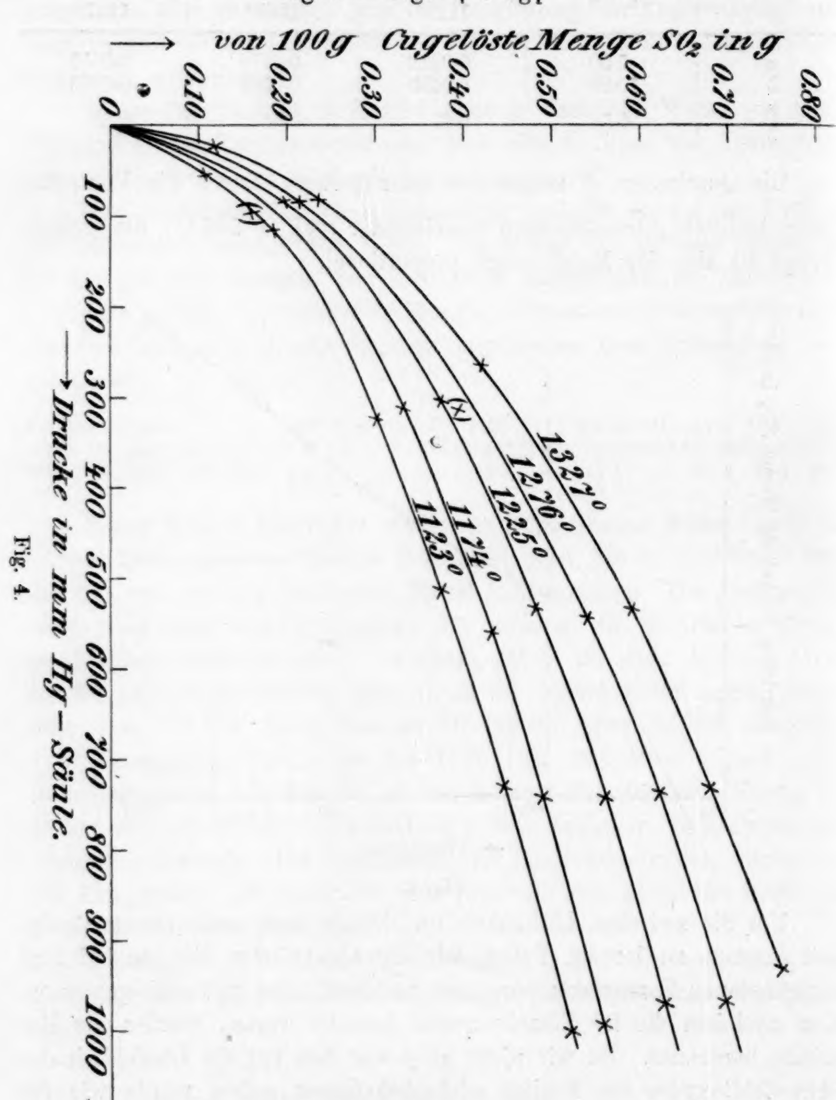


Fig. 4.

und b und $\log a$ können auf graphischem Wege in einfacher Weise ermittelt werden[1]). Als die experimentellen Ergebnisse in dieser Weise

[1]) Vgl. z. B. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chemie 57, 391 (1907).

durchgerechnet wurden, ergab sich zwischen $\log m$ und $\log p$ in der Tat eine lineare Beziehung, und für den Exponenten b für alle fünf Versuchsreihen der Wert 0·48 bis 0·50; daraus folgt, dass m in allen Fällen der Quadratwurzel aus dem Gasdruck sehr annähernd proportional ist. Wir verzichten deshalb auf die Wiedergabe der einzelnen Rechnungen und geben wie früher beim Wasserstoff nur die Quotienten $\frac{\sqrt{p}}{m}$ wieder. In der Tabelle 9 bezeichnet m die von 100 g Kupfer bei dem Druck p gelöste Menge SO_2 in Gramm. Fig. 4 gibt die Resultate graphisch wieder.

Tabelle 9.

Kupfer und Schwefeldioxyd.

1123°				1174°				1225°			
p	m	$\frac{\sqrt{p}}{m}$	$\frac{p}{m}$	p	m	$\frac{\sqrt{p}}{m}$	$\frac{p}{m}$	p	m	$\frac{\sqrt{p}}{m}$	$\frac{p}{m}$
999	0·519	61·0	1920	993	0·553	57·0	1800	969	0·623	50·0	1560
729	0·444	60·8		742	0·489	55·7	—	742	0·557	48·9	—
513	0·373	60·7	1340	558	0·428	55·2	—	530	0·476	48·4	1110
322	0·296	60·7		312	0·326	54·2	960	303	0·371	46·9	—
115	0·184	58·3		96	0·157	62·4	—	81	0·198	45·5	520
54	0·104	56·1	520	—	—	—	—	—	—	—	—

1276°				1327°			
p	m	$\frac{\sqrt{p}}{m}$	$\frac{p}{m}$	p	m	$\frac{\sqrt{p}}{m}$	$\frac{p}{m}$
968	0·693	44·9	1400	934	0·762	40·1	1230
736	0·622	43·7	—	732	0·676	40·1	—
542	0·536	43·5	1010	531	0·588	39·2	900
313	0·391	45·3	—	264	0·417	39·0	—
85	0·214	43·1	400	81	0·235	38·3	—
—	—	—	—	23	0·118	40·6	200

Wie nach den vorausgehenden Überlegungen zu erwarten ist, sind die Zahlen für $\frac{\sqrt{p}}{m}$ bei jeder Versuchstemperatur annähernd konstant. Einige Reihen zeigen einen Gang, der aber wohl nur auf einseitig wirkende Versuchsfehler zurückzuführen ist. Beim Übergang von einer Temperatur zu einer höhern wird der Wert für den Quotienten $\frac{\sqrt{p}}{m}$ kleiner, weil m für einen gegebenen Druck mit der Temperatur wächst. Die Löslichkeit des Schwefeldioxyds zeigt also dieselbe Abhängigkeit vom Druck wie die des Wasserstoffes. Wir werden am Schluss darauf noch zurückkommen.

Dritter Teil.

Über das Verhalten des Kupfers beim Erstarren und Erkalten in einer Atmosphäre von Kohlenoxyd, Wasserstoff oder Schwefeldioxyd.

Um die beim Erkalten und Kaltwerden des Kupfers festgehaltenen Gasmengen kennen zu lernen, sind wir folgendermassen verfahren: 61·2 g *Cu* wurden in einem unglasierten Porzellanschiffchen in das Absorptionsrohr gebracht, zunächst mit Wasserstoff von Oxydul befreit, sodann geschmolzen und mit dem zu untersuchenden Gase unter Atmosphärendruck gesättigt. Die Abkühlung geschah durch Abstellen des Heizstromes. Durch geeignetes Senken des Niveaugefässes der Messbürette wurde das Gas während der Abkühlung ungefähr auf Atmosphärendruck gehalten. Am darauffolgenden Tage wurde die in dem Absorptionsrohr bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck vorhandene Gasmenge durch Abpumpen genau bestimmt, und dann in das evakuierte Rohr sofort aus der Messbürette Luft eingelassen. Das von dem Absorptionsrohr unter gleichen Bedingungen aufgenommene, ebenfalls durch Abpumpen bestimmte Luftvolumen musste mit dem Volumen des abgepumpten Versuchsgases übereinstimmen, wenn nicht das Metall bei Zimmertemperatur Gas abgegeben hatte. Endlich wurde das Kupfer im Vakuum langsam bis zum Schmelzen und auf 1200° erhitzt, und dabei freiwerdendes Gas abgepumpt und gemessen. Der Versuch wurde zunächst mit Kohlenoxyd, dann, ohne den Apparat auseinander zu nehmen, nacheinander mit Wasserstoff und Schwefeldioxyd ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10.

	Das Absorptionsrohr enthielt bei Zimmertemperatur ccm Versuchsgas	Das Absorptionsrohr enthielt bei Zimmertemperatur ccm Luft	Beim Erhitzen im Vakuum wurden abgegeben ccm	% der beim Schmelzpunkt gelösten Menge
CO	23·50	23·43	0·17	—
H_2	23·25	23·31	0·85	20
SO_2	22·88	23·27	7·37	80

Aus der Tabelle geht zunächst hervor, dass dem Metalle im Vakuum bei Zimmertemperatur das zurückgehaltene Gas nicht entzogen werden kann, erst beim Erhitzen wird es abgegeben. Beim Kohlenoxyd war die Gasmenge so klein, dass es zweifelhaft bleibt, ob das Kupfer überhaupt Kohlenoxyd enthielt. Auch dieser Versuch spricht für die Unlöslichkeit des Kohlenoxyds in geschmolzenem und festem Kupfer. Auf

die Tatsache, dass Kupfer beim Erstarren in Kohlenoxyd nicht spratzt, ist schon an anderer Stelle hingewiesen worden (S. 282).

Anders verhält sich der Wasserstoff. Während des Erstarrens werden 25% des gelösten Gases abgegeben, bei weiterer Abkühlung sinkt der Wasserstoffgehalt, solange noch eine rasche Einstellung des Gleichgewichtes möglich ist. Von 650° ab wird die Diffusionsgeschwindigkeit des Gases durch Kupfer sehr klein[1]), und der Ausgleich zwischen der festen Lösung und der Gasphase vollzieht sich nur ganz langsam. Die Folge ist, dass beim weitern Abkühlen kaum noch Wasserstoff abgegeben wird, und dass schliesslich bei Zimmertemperatur etwa ebensoviel Gas in dem Metall enthalten ist, wie nach der Sättigung bei 650—700°. Das Experiment spricht für die Richtigkeit der vorstehenden Betrachtung; 61 g Kupfer lösen bei:

620°	0·5 ccm H_2,
720°	0·8 „ H_2,

während die beim Abkühlen zurückgehaltene und beim Erhitzen allmählich an das Vakuum abgegebene Gasmenge 0·85 ccm betrug[2]). — Natürlich besteht auch die Möglichkeit, dass eine gewisse Menge Wasserstoff beim Festwerden des Kupfers in Hohlräumen eingeschlossen bleibt. Wir haben das Erstarren des Metalles im Wasserstoffstrom beobachtet und dabei die Angaben von Caron (siehe S. 288) bestätigt gefunden. Im glasierten Porzellanschiffchen spratzte das Kupfer, stieg über den Rand des Schiffchens hinaus und war nach dem Erkalten von grossen Blasen durchsetzt; in einem Magnesiaschiffchen blieb das Spratzen aus, und der Regulus bewahrte die Form des Schiffchens. Die Ursache für das verschiedenartige Verhalten sucht Caron wohl mit Recht in der verschiedenen Porosität der Gefässmaterialien. Während der Wasserstoff durch die Wände der porösen Kalk- oder Magnesiaschiffchen ungehindert entweichen kann, wird in dem glasierten Porzellanschiffchen das frei werdende Gas namentlich am Boden des Schiffchens aufgehalten, treibt die noch flüssigen Anteile des Metalles nach aussen und bewirkt Spratzen und Steigen. Wahrscheinlich wird der Einfluss der Glasur noch dadurch verstärkt, dass sie mit dem flüssigen Kupfer verschmilzt, denn in einem Schiffchen aus dicht gebranntem Bisquitporzellan ist das Spratzen viel weniger deutlich als in glasierten Schiffchen. Das spezifische Gewicht der so verschieden erstarrten Kupferreguli ist von Zufälligkeiten abhängig; es fällt niedrig

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 192 (1907).

[2]) Ähnliches hat sich beim Nickel feststellen lassen.

aus, wenn ein Teil der Hohlräume nicht mit der Atmosphäre in Verbindung steht. So ergaben Proben, die heftig gespratzt hatten, oft ein höheres spezifisches Gewicht als solche, die ohne Spratzen fest geworden waren. Die in unglasierten Porzellanschiffchen erschmolzenen Reguli hatten regelmässig eine nur um wenige Prozent geringere Dichte als das reinste Kupfer, das Gesamtvolumen der von ihnen eingeschlossenen gashaltigen Hohlräume konnte also nur sehr klein sein. Wir glauben deshalb, dass die in dem Versuch der Tabelle 10 quantitativ bestimmte Wasserstoffmenge nur zu einem sehr geringen Teil mechanisch eingeschlossen war.

Während ein Volumen flüssiges Kupfer beim Schmelzpunkt 0·54 Volumina Wasserstoff von Atmosphärendruck löst, werden unter gleichen Bedingungen 12 Volumina Schwefeldioxyd aufgenommen. Da beim Festwerden das Schwefeldioxyd vollständig frei wird, vom Wasserstoff aber nur der vierte Teil, so ist das Volumen des beim Erstarren abgegebenen Schwefeldioxyds etwa neunzigmal so gross wie das des Wasserstoffes. Es ist daher kein Wunder, dass das Kupfer in einer Atmosphäre von Schwefeldioxyd überaus heftig spratzt. Das Metall bläht sich beim Festwerden stark auf und nimmt schwammige Struktur an. Wir haben wiederholt beobachtet, dass es den Querschnitt der Porzellanröhre völlig ausfüllte. Aus Tabelle 10 ergibt sich, dass der beim Erstarren und Erkalten zurückgehaltene Gasrest 80% der beim Schmelzpunkt gelösten Menge betrug. Während des Erhitzens im Vakuum entwich von etwa 800° ab das Gas stossweise aus dem Metall. Da festes Kupfer Schwefeldioxyd nicht löst und nicht diffundieren lässt[1]), so wird das Gas in Hohlräumen festgehalten, sobald es die zuerst festgewordenen Teile des Metallregulus nicht mehr durchbrechen kann. Beim Erhitzen des Metalls im luftleeren Raum werden die Wandungen der Hohlräume durch den wachsenden Gasdruck im Innern je nach ihrer Dicke früher oder später gesprengt; so erklärt sich das stossweise Austreten des Gases in das Vakuum. Während man das wasserstoffhaltige Kupfer aufzufassen hat als eine übersättigte feste Lösung, ist das Schwefeldioxyd wahrscheinlich nur mechanisch eingeschlossen. Dafür spricht auch das sehr niedrige spezifische Gewicht des in einer Schwefeldioxydatmosphäre erstarrten Kupfers[2]). — Die in Tabelle 10 zusammengefassten Versuche sind untereinander vergleichbar, es braucht aber kaum gesagt zu werden, dass

---

[1]) Dass SO_2 durch festes Kupfer bis 1000° nicht diffundiert, hat Herr Frank Müller kürzlich nachgewiesen.

[2]) Die spezifischen Gewichte des in verschiedenen Gasen erstarrten Kupfers wird Herr Bergner in seiner Dissertation veröffentlichen.

sich die Ergebnisse mit der Abkühlungsgeschwindigkeit und mit der Grösse der Metalloberfläche ändern müssen; besonders wird die Menge des festgehaltenen Wasserstoffs um so kleiner sein, je grösser die Oberfläche des Metalls im Verhältnis zu seiner Menge, und je kleiner die Abkühlungsgeschwindigkeit ist.

Zusammenfassung und Schluss.

Das Verhalten des Kupfers gegen Gase lässt sich durch folgende Sätze charakterisieren:

1. Sauerstoff wird von flüssigem Kupfer in Form von Oxydul gelöst und beim Erstarren auch in einer sauerstofffreien Atmosphäre nicht abgegeben, weil der Dissociationsdruck des sich abscheidenden Oxyduls sehr klein ist. Grössere Sauerstoffmengen und -drucke führen naturgemäss zur Bildung von Kupferoxyd.

2. Stickstoff und Kohlendioxyd werden weder von dem festen, noch von dem flüssigen Metall absorbiert. Ebenso wurde beim Kohlenoxyd keine Löslichkeit beobachtet. Auch das Verhalten des Metalles beim Erstarren in einer Kohlenoxydatmosphäre spricht für die Unlöslichkeit des Gases: das Kupfer spratzt nicht, hat nach dem Erkalten ein hohes spezifisches Gewicht und ist gasfrei.

3. Festes Kupfer absorbiert Wasserstoff, wie schon in einer frühern Abhandlung nachgewiesen wurde, die Messungen sind jetzt bis zum Schmelzpunkt ergänzt worden. Diffusion von Wasserstoff wurde an einem Kupferrohr von 0·5 mm Wandstärke von 650° ab beobachtet, die Diffusionsgeschwindigkeit wächst mit der Temperatur. Aus der Diffusionsfähigkeit muss geschlossen werden, dass Kupfer und Wasserstoff wirklich feste Lösungen miteinander bilden, und dass keine Adsorption vorliegt. In Übereinstimmung damit steht das gleichartige Verhalten gleicher Kupfermengen mit verschiedener Oberfläche. Die Löslichkeit des Wasserstoffs in festem Kupfer bei konstantem Gasdruck wächst nahezu geradlinig mit der Temperatur, beim Schmelzpunkt nimmt sie sprungweise zu, um dann im flüssigen Metall weiter bis 1500° (so weit reichen die Messungen) fast geradlinig anzusteigen. Die Zunahme der Löslichkeit für ein gleiches Temperaturintervall ist im flüssigen Metall grösser als im festen. Auf einem Umwege gelang es, auch die Absorption des Wasserstoffs durch geschmolzenes Kupfer bis etwa 900° abwärts zu verfolgen, die Werte schliessen sich den übrigen sehr gut an. Bei konstanter Temperatur ist die vom flüssigen Kupfer absorbierte Wasserstoffmenge der Quadratwurzel aus dem Druck proportional. Am festen Kupfer wurde die Beziehung zwischen Löslichkeit und Gasdruck noch

nicht untersucht. — Beim Erstarren in Wasserstoff spratzt und steigt das Kupfer, und zwar um so heftiger, je weniger porös das Material des Schmelzgefässes ist. Beim Erkalten eines bei hoher Temperatur mit Wasserstoff gesättigten Kupfers in einer Atmosphäre des Gases wird ein Teil des Wasserstoffs zurückgehalten, weil unterhalb 650° der Diffusionsvorgang und deshalb die Einstellung des Absorptionsgleichgewichts nur sehr langsam erfolgt.

4. Festes Kupfer löst kein Schwefeldioxyd. Flüssiges Kupfer absorbiert sehr reichliche Mengen des Gases; die Löslichkeit wächst bei konstantem Gasdruck vom Schmelzpunkt bis 1500° auf mehr als das Doppelte. Bei wechselndem Gasdruck und konstanter Temperatur ist die absorbierte Menge wiederum der Quadratwurzel aus dem Druck proportional. In Schwefeldioxyd erstarrendes Kupfer spratzt sehr heftig, die erkalteten Reguli haben schwammige Struktur und geringe Dichte und halten beträchtliche Mengen des Gases zurück.

Die Resultate der Arbeit sind fast alle in guter Übereinstimmung mit den ältern Beobachtungen. Im Gegensatz zu manchen Angaben der Fachliteratur steht der Befund von der Unlöslichkeit des Kohlenoxyds in geschmolzenem Kupfer. Der Widerspruch soll durch weitere Untersuchungen aufgeklärt werden. Bestätigen konnten wir insbesondere die Beobachtung von Stahl, dass das Gasabsorptionsvermögen des Kupfers mit der Temperatur zunimmt. Eine Lösung von Schwefeldioxyd oder Wasserstoff in Kupfer von gegebener Konzentration übt also einen um so kleinern Gasdruck aus, je höher die Temperatur liegt. Die Auflösung der beiden Gase muss sich unter Wärmeaufnahme vollziehen. Ähnliche Verhältnisse sind bei Metallgaslösungen fast die Regel [1], während sie bei wässerigen Gaslösungen nur ganz vereinzelt beobachtet sind.

Sehr auffallend ist die für das System flüssiges Kupfer—Schwefeldioxyd gefundene Beziehung zwischen Löslichkeit und Gasdruck. In der Einleitung ist daran erinnert worden, dass nach der gewöhnlichen Annahme die gelösten Mengen der zweiatomigen Gase (H_2, O_2), deshalb der Quadratwurzel aus dem Gasdruck proportional sind, weil die Gase in der Lösung ein halb so grosses Molekulargewicht haben wie in der Gasphase, d. h. weil sie in Form von Atomen gelöst sind. Wenn diese Anschauung richtig ist, so sollte die gleiche Gesetzmässigkeit für Schwefeldioxyd nicht bestehen. Die experimentellen Ergebnisse

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 893 (1910); Z. f. Elektroch. **16** (1910).

beweisen gerade das Gegenteil und stehen deshalb in Widerspruch mit den üblichen molekulartheoretischen Vorstellungen. Es scheint, als ob die gefundene Gesetzmässigkeit unabhängig von der chemischen Konstitution des Gases für alle Metallgaslösungen gilt. Um zur weitern Aufklärung der interessanten Frage beizutragen, beabsichtigen wir, zunächst über das Verhalten des Kohlenoxyds und der einatomigen Gase Versuche anzustellen. Auch die Bestimmung der durch Gasabsorption bewirkten Erniedrigung der Metallschmelzpunkte kann vielleicht wertvolle Aufschlüsse geben.

Die vorliegende Arbeit ist mit Unterstützung der Jubiläumsstiftung der deutschen Industrie durchgeführt.

Leipzig, 12. Juni 1910.

Etwas über die Hydratationswärme.

Von

W. P. Jorissen.

(Eingegangen am 28. 6. 10.)

1. Nernsts interessante Abhandlungen: „Über die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen“ [1]), und: „Über die Beziehungen zwischen Wärmeentwicklung und maximaler Arbeit bei kondensierten Systemen“ [2]), haben aufs neue die Aufmerksamkeit auf die Wichtigkeit genauer thermochemischer Messungen gelenkt. Und die Abhandlung Schottkys: „Studien zur Thermodynamik der kristallwasserhaltigen Salze“ [3]), welche vor kurzem aus Nernsts Laboratorium hervorgegangen ist, zeigt auffallend, wie wenige Data sich zu genauen Berechnungen eignen. Auf dem Gebiete der Hydratationswärmen, das auch Schottkys Thema bildet, hat Thomsen im Laufe seiner bewundernswerten Untersuchungen viele Zahlen gegeben, aber teilweise sind diese nicht direkt brauchbar. Mehrere seiner Berechnungen und Folgerungen können nicht aufrecht gehalten werden. Aber das war damals nicht seine Schuld.

2. Als Thomsen nämlich seine Untersuchungen über die Konstitution der wasserhaltigen Salze publizierte [4]), war Pareaus bekannte Abhandlung [5]) kaum erschienen. In dieser zeigte Pareau, nach dem Vorgange von Wiedemann und Debray, dass die Dampfspannung eines Salzhydrats unabhängig ist von dem Dissociationsgrad, es sei denn, dass ein vollkommener Übergang in ein niedrigeres Hydrat stattgefunden hat, und dann die Dampfspannung dieses Hydrats auftritt. Diese wichtige Beobachtung liefert bekanntlich eine sichere Methode zum Aufspüren von verschiedenen Hydraten und auch zur Darstellung derselben.

3. Thomsen war dies unbekannt, als er seine Versuche machte. Die von ihm benutzten „Hydrate“ waren auf folgende Weise bereitet [6]):

[1]) Nachr. v. d. königl. Ges. d. Wiss. z. Göttingen, Math.-phys. Kl. 1906, 1.
[2]) Sitzungsber. d. königl. Akad. d. Wiss., Berlin 1906, 933.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 415 (1908).
[4]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **18**, 1 (1878).
[5]) Wied. Ann. **1**, 55 (1877).
[6]) Thermochem. Untersuch. III, 116 (1883).

„Die Entwässerung der fraglichen Salze geschah in einem grössern Trockenapparat, dessen Temperatur genau reguliert werden konnte. Um den Wassergehalt des Salzes so nahe wie möglich einer ganzen Anzahl von Molekülen zu nähern, wurde ein bestimmtes Gewicht des Salzes abgewogen, und das Entwässern desselben unterbrochen, wenn der Gewichtsverlust sich dem gewünschten näherte. Der Wassergehalt wurde alsdann durch die Analyse festgestellt". Bei Kupfersulfat z. B. bestimmte er die Lösungswärme von Präparaten, welche die Zusammensetzung $CuSO_4$, $CuSO_4 . 1{\cdot}03\, H_2O$, $CuSO_4 . 2{\cdot}227\, H_2O$, $CuSO_4 . 3{\cdot}315\, H_2O$, $CuSO_4 . 4{\cdot}167\, H_2O$ und $CuSO_4 . 5\, H_2O$ hatten.

Die erhaltenen Werte der Lösungswärme wurden in den meisten Fällen von ihm graphisch zusammengestellt. Aus den gezeichneten Linien wurden dann Folgerungen gezogen betreffend der Existenz von verschiedenen Hydraten. Auch dienten ihm die gefundenen Werte zur Berechnung der Lösungswärme von Salzen mit genau 1, 2, 3 usw. Molekülen Kristallwasser, aus welchen wieder die Wärmetönung bei der Aufnahme eines jeden Wassermoleküls folgte. Waren die auf diese Weise gefundenen Hydratationswärmen verschieden, so schloss er auf die Existenz bestimmter Hydrate. Für die Einzelheiten seiner Berechnungen sei man hingewiesen auf sein bekanntes Buch.

Später hat man jedoch bei den von Thomsen untersuchten Salzen die Existenz von mehrern Hydraten mittels Löslichkeitsversuchen oder Dampfspannungsmessungen zeigen können, und man kann jetzt umgekehrt die Resultate Thomsens mittels dieser Beobachtungen kontrollieren. Die Kontrolle ist im folgenden soviel wie möglich durchgeführt.

Sulfate.

4. Kupfersulfat. Thomsens Beobachtungen enthält folgende Tabelle:

Zusammensetzung des Präparats	Lösungswärme
$CuSO_4$	15·798 Kal.
„ . 1·030 H_2O	9·229 „
„ . 2·227 „	5·425 „
„ . 3·315 „	2·123 „
„ . 4·167 „	0·065 „
„ . 5 „	— 2·750 „

aus welchen er berechnete[1]):

[1]) Systematisk gennemförte termokemiske Undersögelsers numeriske og teoretiske Resultater, 1905, 38. In seinen Thermochem. Untersuch. III, 140 gibt er teilweise andere Zahlen.

n	Lösungswärme $CuSO_4 . nH_2O$	Hydratationswärme des n ten Wassermoleküls
1	9·330 Kal.	6·470 Kal.
2	6·160 „	3·170 „
3	2·810 „	3·350 „
4	0·630 „	2·180 „
5	—	3·380 „

Er schliesst nun auf die Existenz der Hydrate mit 1, 3, 4 und 5 H_2O.

Wir wollen nun die von Thomsen berechneten Lösungswärmen von $CuSO_4 . H_2O$ und $CuSO_4 . 3H_2O$ kontrollieren, weil nur diese zwei Hydrate bei Wasserdampfentziehung aus $CuSO_4 . 5H_2O$ entstehen [1]).

Das untersuchte $CuSO_4 . 3{\cdot}315\,H_2O$ war, wenn es mittels vorsichtigen Entwässerns aus $CuSO_4 . 5H_2O$ bereitet war und sich also im Gleichgewicht befand, ein Gemisch von $(100 - x)$ Molen $CuSO_4 . 3H_2O$ und x Molen $CuSO_4 . 5H_2O$. Hieraus folgt:

$$(100 - x)\,3 + 5x = 100 . 3{\cdot}315, \text{ also } x = 15{\cdot}57.$$

Wir haben nun: Lösungswärme von 84·25 Molen $CuSO_4 . 3H_2O$ + Lösungswärme von 15·75 Molen $CuSO_4 . 5H_2O$ = Lösungswärme von 100 Molen $CuSO_4 . 3{\cdot}315\,H_2O$ oder:

$$84{\cdot}25\,y - 15{\cdot}75 . 2{\cdot}75 = 100 . 2{\cdot}123$$

und: $$y = 3{\cdot}03 \text{ Kal.},$$

während Thomsen nach seiner Methode 2·81 Kal. berechnet.

Aus der von mir berechneten Zahl (3·03) und der Lösungswärme von $CuSO_4 . 5H_2O$ (— 2·75) folgt für die Hydratationswärme der letzten zwei Moleküle 5·78 Kal. oder für jedes Molekül **2·89 Kal.** Aus den Lösungswärmen von $CuSO_4 . 4{\cdot}167\,H_2O$ und $CuSO_4 . 5H_2O$ folgt jedoch für die Hydratationswärme des letzten Moleküls **3·38 Kal.** Eine Wiederholung von der Bestimmung der Lösungswärme von $CuSO_4 . 3H_2O$ — dargestellt jedoch nach den Methoden von Andreae [2]) oder van Bemmelen [3]) — ist also wünschenswert.

Die Lösungswärme von $CuSO_4 . H_2O$ lässt sich nach oben beschriebener Weise aus der Lösungswärme von $CuSO_4 . 1{\cdot}030\,H_2O$ (= 98·5 Mole $CuSO_4 . H_2O$ und 1·5 Mole $CuSO_4 . 3\,H_2O$) und der von $CuSO_4 . 3\,H_2O$ berechnen. Man findet so 9·33 Kal. (Thomsen 9·34 Kal.).

---

[1]) Lescoeur, Ann. Chim. Phys. [6] **21**, 544 (1890); Andreae, Zeitschr. f. physik. Chemie **7**, 260 (1891); Müller-Erzbach, Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 141 (1896).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **7**, 245 (1891).

[3]) Im Vakuumexsikkator über ein Schwefelsäure-Wassergemisch von bestimmter Dampfspannung.

Die Hydratationswärme des ersten Wassermoleküls ist also nach Thomsen 6·48 Kal.[1]). Gebraucht man jetzt die Lösungswärme von $CuSO_4 . H_2O$ (9·34 Kal.) für die Berechnung der Lösungswärme von $CuSO_4 . 3\,H_2O$ aus der von $CuSO_4 . 2{\cdot}227\,H_2O$, so findet man 2·97 Kal., während oben 3·03 Kal. gefunden wurde. Diese Zahl wird also bestätigt.

5. Mangansulfat. Hier machte Thomsen folgende Beobachtungen[2]):

Zusammensetzung des Präparates	Lösungswärme
$MnSO_4$	13·788 Kal.
„ . 1·050 H_2O	7·726 „
„ . 1·960 „	6·305 „
„ . 2·998 „	4·156 „
„ . 3·912 „	2·454 „
„ . 5	0·040 „

und teilt folgende Resultate seiner Berechnungen mit[3]):

n	Lösungswärme $MnSO_2 . nH_2O$	Hydratationswärme des $n$ten Wassermoleküls
1	7·810 Kal.	5·980 Kal.
2	6·240 „	1·570 „
3	4·150 „	2·090 „ }
4	2·240 „	1·910 „ }
5	—	2·200 „

Aus diesen Zahlen müsste man zu der Existenz der Hydrate mit 1, 2, 4 und 5 H_2O gelangen. Nun fand Cottrell[4]) ausser dem Hydrat mit 5 H_2O[5]) nur noch Hydrate mit 1 und 4 H_2O. Letztgenanntes ist metastabil. Nach der bei Kupfersulfat beschriebenen Methode berechnet man für die Lösungswärme von $MnSO_4 . 1\,H_2O$ (aus der von $MnSO_4 . 1{\cdot}050\,H_2O$ und der von $MnSO_4 . 5\,H_2O$) 7·82 Kal. (Thomsen 7·81 Kal.).

Berechnet man jetzt die Lösungswärmen der Präparate mit 1·960, 2·998 und 3·912 H_2O, unter der Voraussetzung, dass sie Gemische von $MnSO_4 . H_2O$ und $MnSO_4 . 5\,H_2O$ waren, so findet man resp. 5·95, 3·93 und 2·16 Kal., während Thomsen beobachtete resp. 6·30, 4·16 und 2·45 Kal.; die Übereinstimmung ist also keine gute. Nun könnte beim Erhitzen des Hydrats mit 5 H_2O zuerst das mit 4 H_2O entstehen. Ist dies bei den von Thomsen gebrauchten Präparaten der Fall gewesen,

[1]) Schottky, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 429 (1908) fand 6·60 Kal. aus der Lösungswärme von $CuSO_4$ (15·98, bzw. 15·89 Kal.) und der von $CuSO_4 . H_2O$ (9·40, bzw. 9·26 Kal.).

[2]) Thermochem. Untersuch. III, 142.

[3]) Termokemiske Undersög. Result. 1905, 38.

[4]) Journ. Phys. Chem. **4**, 637 (1900).

[5]) und eins mit 7 H_2O.

so kann man die Lösungswärme von $MnSO_4 . 4\,H_2O$ aus der von $MnSO_4 . 3{\cdot}912\,H_2O$ berechnen und der von $MnSO_4 . H_2O$. Man findet so 2·29 Kal. Aus dieser Zahl und der Lösungswärme von $SMnO_4 . H_2O$ berechnen sich die Lösungswärmen von $MnSO_4 . 1{\cdot}960$ und $2{\cdot}998\,H_2O$ zu 6·05, bzw. 4·13 Kal. (Thomsen 6·30, bzw. 4·16 Kal.). Die Übereinstimmung der ersten Zahl ist etwas besser als bei der vorigen Berechnung, die der letzten Zahl ist eine vorzügliche.

6. Zinksulfat. Thomsens Beobachtungen sind[1]):

Zusammensetzung des Präparates	Lösungswärme
$ZnSO_4$	18·434 Kal.
„ . 1·134 H_2O	9·636 „
„ . 1·995 „	7·616 „
„ . 2·420 „	6·619 „
„ . 3·022 „	5·220 „
„ . 4·040 „	3·426 „
„ . 5·061 „	1·202 „
„ . 5·970 „	— 0·778 „
„ . 7·000 „	— 4·260 „

aus welchen er berechnet[2]):

n	Lösungswärme $ZnSO_4 . nH_2O$	Hydratationswärme des n ten Wassermoleküls
1	9·950 Kal.	8·480 Kal.
2	7·670 „	2·280 „ }
3	5·270 „	2·400 „ }
4	3·500 „	1·770 „
5	1·300 „	2·200 „ }
6	— 0·840 „	2·140 „ }
7	—	3·420 „

Man müsste also auf die Existenz der Hydrate mit 1, 3, 4, 6 und 7 H_2O schliessen, während Müller-Erzbach[3]) aus relativen Dampfspannungen nur die Hydrate mit 1, 6 und 7 H_2O findet, welche auch von mehrern andern beobachtet worden sind[4]).

Berechnet man die Lösungswärme von $ZnSO_4 . H_2O$ aus der von $ZnSO_4 . 1{\cdot}134\,H_2O$ und der von $ZnSO_4 . 6\,H_2O$ (angenähert berechnet aus den Beobachtungen mit 5·97 und 7·00 H_2O), so findet man 9·93 (Thomsen 9·95). Mit Hilfe dieser Zahl und der Lösungswärme von $ZnSO_4 . 5{\cdot}97\,H_2O$ lässt sich dann die Lösungswärme von $ZnSO_4 . 6\,H_2O$ berechnen auf — 0·84 Kal. (Thomsen — 0·84).

[1]) Thermochem. Untersuch. III, 138.

[2]) Termokem. Undersög. Result. 1905, 37.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 141 (1896).

[4]) Vgl. Dammer, Handb. d. anorg. Chemie II, **2**, 471 (1894). Nach einigen ältern Beobachtungen würden auch die Hydrate mit 2 und 5 H_2O gefunden sein.

In der Voraussetzung, dass die Präparate mit 1·995, 2·420, 3·022, 4·040 und 5·06 H_2O Gemische von $ZnSO_4 . H_2O$ und $ZnSO_4 . 6 H_2O$ sind, kann man nun deren Lösungswärme berechnen.

Zusammensetzung des Präparates	Lösungswärme berechnet I	Lösungswärme beobachtet (*Thomsen*)
$ZnSO_4 . 1·995\, H_2O$	7·78 Kal.	7·62 Kal.
„ . 2·420 „	6·87 „	6·62 „
„ . 3·022 „	5·57 „	5.22 „
„ . 4·040 „	3·38 „	3·43 „
„ . 5·060 „	1·19 „	1·20 „

Während die Übereinstimmung bei den letztern zwei Präparaten eine vorzügliche ist, findet sich eine grosse Abweichung beim Präparat mit 3·022 H_2O vor und auch ziemlich grosse bei den ersten zwei Präparaten. Machte man bei diesen drei die Annahme, dass hier Gemische von $ZnSO_4 . H_2O$ und $ZnSO_4 . 7 H_2O$ vorliegen, so ergibt die Berechnung folgendes:

Zusammensetzung des Präparates	Lösungswärme berechnet II	Lösungswärme beobachtet (*Thomsen*)
$ZnSO_4 . 1·995\, H_2O$	7·57 Kal.	7·62 Kal.
„ . 2·420 „	6·60 „	6·62 „
„ . 3·022 „	5·15 „	5·22 „

Die Übereinstimmung ist jetzt eine sehr gute.

7. Kadmiumsulfat. Thomsen[1]) fand für die Wärmetönung bei der Aufnahme des ersten Wassermoleküls 4·69 Kal. und bei der Aufnahme des folgenden $^5/_3$ Wassermoleküls 2·034 Kal. pro Molekül. Ein Hydrat mit $1 H_2O$, auf welches Thomsens Beobachtung hinweist, ist bekanntlich auf andere Weise gefunden[2]).

8. Magnesiumsulfat. Thomsen untersuchte Präparate mit 1·043, 1·102, 1·967, 2·297, 2·906, 3·062, 3·991, 4·022, 5·056, 5·065, 5·928, 5·983, 6·047, 6·999 und 7·025 H_2O und berechnete aus den gefundenen Lösungswärmen folgende Hydratationswärmen für die 7 Wassermoleküle: 6·98, 2·25, 3·56, 3·25, 2·23, 2·11 und 3·70 Kal. In seinen „Thermochemischen Untersuchungen“ III, 137 gibt er auch noch als die „wahrscheinlichsten Werte“: 6·98, 2·30, 2 . 3·40, 2 . 2·17 und 3·66; in „Termokem. Undersög. Result. 1905“ werden nur die erstgenannten Werte angegeben. „Die wahrscheinlichsten Werte“ würden auf Hy-

[1]) Thermochemische Untersuchungen III, 130.

[2]) Vgl. Dammer, Handb. II, 2, 499 (1894); Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Tabellen S. 531 (1905).

drate mit 1, 2, 4, 6 und $7\,H_2O$ hinweisen. Bekanntlich haben nun die Untersuchungen von van 't Hoff mit Meyerhoffer, Dawson und Norman Smith[1]) ergeben, dass ausser diesen Hydraten, von welchen die mit 2 und $4\,H_2O$ metastabil sind, noch auftreten können die Hydrate mit $5\,H_2O$ (metastabil) und $^5/_4\,H_2O$.

Meine Berechnung gibt, in Übereinstimmung mit Thomsen, für die Lösungswärmen von $MgSO_4 . H_2O$ und $MgSO_4 . 6\,H_2O + 13{\cdot}29$, bzw. $-0{\cdot}10$ Kal. und also für die Hydratationswärme des 1. und 7. Wassermoleküls 6·99, bzw. 3·70 Kal.

Berechnet man mit Hilfe der Lösungswärmen von $MgSO_4 . H_2O$ und $MgSO_4 . 6\,H_2O$ die Lösungswärmen von zwischenliegenden Präparaten, so findet man z. B. folgendes:

Zusammensetzung des Präparates	Lösungswärme berechnet	Lösungswärme beobachtet
$MgSO_4 . 1{\cdot}976\,H_2O$	10·67 Kal.	11·00 Kal.
„ . 2·906 „	8·19 „	7·62 „
„ . 3·991 „	5·28 „	4·34 „

Betrachtet man dagegen das Präparat mit $2{\cdot}906\,H_2O$ als ein Gemisch von $MgSO_4 . H_2O$ und $MgSO_4 . 4\,H_2O$ (dessen Lösungswärme man aus der von $MgSO_4 . H_2O$ und der von $MgSO_4 . 3{\cdot}991\,H_2O$ berechnet zu 4·33 Kal.), so berechnet sich die Lösungswärme zu **7·61** Kal., während Thomsen **7·62** beobachtete. Bei $MgSO_4 . 1{\cdot}976\,H_2O$ findet man auf diese Weise 11·28, also wieder keine genügende Übereinstimmung. Vielleicht bekommt man diese, wenn man das Präparat als ein Gemisch anderer Hydrate betrachtet. Diese neue Berechnung, sowie die Betrachtung der andern $MgSO_4$-Präparate, habe ich der Kürze wegen nicht gemacht.

9. Natriumsulfat. Thomsen[2]) teilt mit, für die Hydratationswärme des ersten Wassermoleküls 2·36 Kal. gefunden zu haben und für die andern neun 9 . 1·87 Kal. Wie spätere Untersuchungen gelehrt haben[3]), entsteht aus $Na_2SO_4 . 10\,H_2O$ beim Erhitzen direkt wasserfreies Na_2SO_4. Die von Thomsen für die Hydratationswärme des ersten Wassermoleküls gefundene Zahl lässt sich jedoch leicht korrigieren.

[1]) Sitzungsber. Akad. Wissensch. Berlin 1899, 340; 1901, 1035.

[2]) Thermochemische Untersuchungen III, 122 (1893).

[3]) Z. B. Lescoeur, Ann. Chim. Phys. [6] **21**, 525 (1890); siehe weiter Dammer, Handb. II, 2, 156 (1894). Auch in seinem Termokem. Undersög. Result. 1905, 40, teilt Thomsen noch mit, dass aus einer bei 30° gesättigten Lösung von Glaubersalz beim Erwärmen das Hydrat $Na_2SO_4 . H_2O$ sich ausscheidet.

Thomsen benutzte für die Bestimmung der Lösungswärme des wasserfreien Natriumsulfats ein „durch Schmelzung völlig entwässertes Salz" (Lösungswärme 0·46 Kal.). Nun fand Pickering[1]) für die Lösungswärme des bei höchstens 100° bereiteten Anhydrids 0·057 Kal. Dieselbe Zahl gab das kristallisierte Anhydrid (0·063 Kal.). Erhitzte er jedoch auf Rotglühhitze, so hatte das Präparat eine Lösungswärme von 0·77 Kal., während geschmolzenes und erstarrtes Anhydrid 0·86 Kal. gab. Wahrscheinlich war bei dieser starken Erhitzung eine teilweise Zersetzung aufgetreten[2]).

Benutzt man die Lösungswärme des bei niedrigen Temperaturen entwässerten Sulfats (0·06 Kal.), so findet man für die erste 0·83 Mol. Wasser $1{\cdot}45 + 0{\cdot}06 = 1{\cdot}51$ Kal. oder für das erste Molekül $\frac{1{\cdot}51}{0{\cdot}83} = 1{\cdot}82$ Kal., also gute Übereinstimmung mit den Werten, welche von Thomsen für die folgenden neun Moleküle gefunden wurden.

Carbonate.

10. Natriumcarbonat. Thomsen[3]) glaubt, dass die von ihm gefundenen Zahlen „deutlich für die Existenz wasserhaltiger Salze mit 1, 2, 5, 7 und 10 Mol. Wasser" sprechen. Nach den Untersuchungen von Andreae[4]), Lescoeur[5]) und besonders Ketner[6]) gibt es jedenfalls keine andern stabilen Hydrate als diejenigen mit 1, 7 und 10 Mol. H_2O[7]).

Thomsen fand für die Lösungswärmen dieser drei Hydrate, bzw. + 2·254, — 10·67 und — 16·16 Kal.

Betrachtet man die von Thomsen untersuchten Präparate mit einem Wassergehalt von 5·956 H_2O bis 2·007 H_2O als Gemische der Hydrate mit 7 und 1 H_2O, so findet man folgendes:

Zusammensetzung des Präparates	Lösungswärme berechnet	Lösungswärme gefunden
Na_2CO_3 . 2·007 H_2O	+ 0·09 Kal.	+ 0·01 Kal.
„ . 2·234 „	— 0·41 „	— 0·44 „
„ . 2·280 „	— 0·50 „	— 0·59 „

[1]) Journ. Chem. Soc. Trans. **45**, 1687 (1884).

[2]) Wuite, Inaugural-Dissertation, Amsterdam 1909, 58, fand, dass Natriumsulfat, welches während einer Stunde geschmolzen war, eine alkalische Lösung gab.

[3]) Thermochemische Untersuchungen III.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **7**, 267 (1891).

[5]) Ann. Chim. Phys. [6] **21**, 512 (1890).

[6]) Leiden, Inaugural-Dissertation; Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 642 (1902).

[7]) Meyerhoffer (Landolt-Börnstein-Meyerhoffers Tabellen, S. 555 1905) sagt: „Sichergestellt scheint noch ein 5 aq zu sein (vgl. Gm.-Kr. II, **1**, S. 147) in rhomb. Oktaedern, dessen Platz auf dem Diagramm jedoch unbekannt ist."

Zusammensetzung des Präparates	Lösungswärme berechnet	Lösungswärme gefunden
$Na_2CO_3 . 2{\cdot}965\, H_2O$	— 1·98 Kal.	— 1·98 Kal.
„ . 4·062 „	— 4·34 „	— 4·36 „
„ . 4·430 „	— 5·14 „	— 5·07 „
„ . 4·889 „	— 6·12 „	— 6·38 „
„ . 5·397 „	— 7·22 „	— 7·49 „
„ . 5·956 „	— 8·42 „	— 8·29 „

Nur bei den letzten drei ist die Übereinstimmung nicht ganz befriedigend. Das letztgenannte Präparat enthielt wahrscheinlich auch $Na_2CO_3 . 10\, H_2O$ (war also kein Gleichgewichtsgemisch). Bestand nämlich ungefähr ein Zehntel der Moleküle aus diesem Hydrat neben $Na_2CO_3 . 7\, H_2O$ und $Na_2CO_3 . H_2O$, so lässt sich die Abweichung erklären. Die Annahme der Anwesenheit eines Hydrats mit $5\, H_2O$[1]) bei den andern zwei Präparaten ergibt keine Verbesserung der Zahlen.

11. Kaliumcarbonat. Die von Thomsen[2]) angenommene Existenz von $K_2CO_3 . {}^1/_2 H_2O$ und $K_2CO_3 . 1{}^1/_2 H_2O$ ist angesichts der Mitteilung Meyerhoffers[3]) nicht haltbar.

Phosphate.

12. Natriumphosphat. Bestimmt wurden von Thomsen[4]) die Lösungswärmen des wasserfreien Salzes, Na_2HPO_4, und von Präparaten mit 2·02, 7·55, 9·98 und $12\, H_2O$. Er berechnete aus den gefundenen Zahlen, dass die ersten zwei Moleküle eine Wärmetönung zeigen von durchschnittlich 3·02 Kal. und die letzten zehn von durchschnittlich 2·24 Kal. Er teilt noch mit, dass das Kristallwasser über Kalk schnell abgegeben wird, „bis der Rest nur etwa 2 Mol. Wasser enthält". „Letzteres Salz", sagt er, „scheint sich auch zu bilden, wenn das geschmolzene Salz mit 10 Mol. siedend entwässert wird; alsdann scheidet sich ein kristallinisches Salz aus, dessen Wassermenge jedenfalls unter 3 Mol. beträgt".

Müller-Erzbach[5]) schliesst aus seinen Beobachtungen zu den Hydraten mit 12, 7 und $2\, H_2O$. Das letzte scheint also auch von Thomsen beobachtet zu sein. Er fand als Lösungswärme — 0·44 Kal. Die des $Na_2HPO_4 . 7\, H_2O$ berechnet sich aus der von $Na_2HPO_4 . 7{\cdot}55\, H_2O$ und $Na_2HPO_4 . 12\, H_2O$ zu — 11·64 Kal. Die Lösungswärme des Präparats mit $9{\cdot}98\, H_2O$, betrachtet als ein Gemisch der Hydrate mit 12 und

[1]) Vgl. Fussnote 7 auf S. 315.
[2]) Thermochemische Untersuchungen III, 129.
[3]) Landoldt-Börnstein-Meyerhoffer, Tabellen 1905, S. 542.
[4]) Thermochemische Untersuchungen III, 119.
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 141 (1896).

7 H_2O, berechnet sich auf — 18·31 Kal., während Thomsen beobachtete — 18·27 Kal. Die Übereinstimmung ist also vorzüglich.

13. Natriumpyrophosphat. Thomsen bestimmte die Lösungswärme von Präparaten mit 1·480, 5·074, 5·962 und 10 H_2O und fand, dass die Wärmetönungen bei der Aufnahme von je ein Mol. Wasser gleich gross waren. Bis jetzt hat man auch kein anderes Hydrat als das mit 10 H_2O beobachtet. Bei den Löslichkeitsbestimmungen von Poggiale[1]), welche sich jedoch nur bis 80° erstrecken, war das Hydrat mit 10 H_2O der Bodenkörper.

Chloride und Bromide.

14. Strontiumchlorid. Thomsen schliesst aus seinen Tabellen auf die Existenz von Hydraten mit 1, 2, 4 und 6 H_2O. Er gibt als totale Hydratationswärme 5·26 + 3·80 + 2 . 2·46 + 2 . 2·33 Kal. Lescoeur[2]) beobachtete jedoch nur die Hydrate mit 1, 2 und 6 H_2O. Berechnet man aus den Lösungswärmen von $SrCl_2 . 2H_2O$ (1·994 H_2O) und $SrCl_2 . 6H_2O$ die der Präparate mit dazwischen liegendem Wassergehalte, so findet man folgendes:

Zusammensetzung des Präparates	Lösungswärme berechnet	Lösungswärme gefunden
$SrCl_2$. 2·977 H_2O	— 0·24 Kal.	— 0·36 Kal.
„ . 3·092 „	— 0·52 „	— 0·58 „
„ . 4·164 „	— 3·09 „	— 3·22 „
„ . 5·011 „	— 5·13 „	— 5·19 „

Die Übereinstimmung ist genügend.

15. Strontiumbromid. Thomsen[3]) gibt die Zahlen 6·15 + 3·80 + 3 . 3·12 + 4·02 Kal., welche auf Hydrate mit 1, 2, 5 und 6 H_2O hinweisen. Meyerhoffer[4]) erwähnt ausser $SrBr_2 . 6H_2O$ nur „ein niederes Hydrat". Zur Kontrolle von Thomsens Beobachtungen sind also keine Data vorhanden.

16. Calciumchlorid. Thomsen[5]), der die Lösungswärmen von Präparaten mit 0, 1·67, 1·98, 2·75, 3·49, 3·76 und 6·07 H_2O bestimmte, sagt: „Eine genaue Angabe der Lösungswärmen für eine ganze Anzahl Wassermoleküle ist aus denselben nicht abzuleiten". Er gibt dann nur

---

[1]) Journ. de pharm. et de chim. [3] **44**, 273 (1863); Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Tabellen 1905.

[2]) Ann. Chim. Phys. (6) **19**, 538 (1890).

[3]) Termokem. Undersög. Result. 1905, 35.

[4]) Landolt-Börnstein-Meyerhoffers Tabellen 1905, 570. Lescoeur, Ann. Chim. Phys. (6) **19**, 533 (1890) gibt auch $SrBr_2 . H_2O$ an.

[5]) Thermochem. Untersuch. III, 159.

die Lösungswärme für $CaCl_2 . 2H_2O$. Nun hat Bakhuis Roozeboom[1]) ausserdem die Existenz der Hydrate mit 1 und $4H_2O$ (α und β) festgestellt. Versucht man die Lösungswärme von $CaCl_2 . 4H_2O$ zu berechnen aus den Lösungswärmen der Präparate mit $3{\cdot}49H_2O$, bzw. $3{\cdot}74H_2O$ und des Präparats mit $2H_2O$ ($1{\cdot}98H_2O$), so findet man 2·01, bzw. 1·60 Kal. Diese Resultate sind also nicht brauchbar.

17. Baryumchlorid. Thomsen fand für die Hydratationswärmen des ersten und zweiten Wassermoleküls 3·17 und 3·83 Kal., während Schottkys[2]) Versuche 3·61 und 3·36 Kal. ergaben. Während die Lösungswärmen von $BaCl_2$ und $BaCl_2 . 2H_2O$ bei beiden Forschern eine gute Übereinstimmung zeigen ($BaCl_2$: 2·073, bzw. 2·022 Kal.; $BaCl_2 . 2H_2O$: — 4·93, bzw. — 4·92 Kal.), besteht ein grosser Unterschied bei $BaCl_2 . H_2O$. Thomsen fand für die Lösungswärmen von $BaCl_2 . 1{\cdot}002H_2O$ bzw. $BaCl_2 . 0{\cdot}941H_2O$ — 1·055, bzw. — 0·963 Kal.; Schottky dagegen für $BaCl_2 . 0{\cdot}97$, bzw. $BaCl_2 . 0{\cdot}99H_2O$: — 1·491 bzw. 1·540 Kal. Eine Erklärung dieser Verschiedenheit lässt sich ohne weiteres nicht geben. Weil $BaCl_2 . H_2O$[3]) mittels Erhitzung von $BaCl_2 . 2H_2O$ auf 60—65°[4]) leicht zu bekommen ist, kann eine Kontrolle der Lösungswärme von $BaCl_2 . H_2O$ leicht gemacht werden.

18. Magnesiumchlorid. Thomsen schliesst aus den von ihm gefundenen Lösungswärmen auf die Existenz eines Hydrats mit $4H_2O$. „Selbst bei einer Temperatur von nur 120° lässt sich die Entwässerung ohne Verlust an Chlorwasserstoff nur bis auf drei Moleküle fortsetzen", schreibt er[5]). Dass van 't Hoff und Meyerhoffer[6]) Hydrate mit 4 und $2H_2O$ beobachteten, sei hier noch erwähnt.

Die Bestimmung von Hydratationswärmen aus Dampftensionen.

19. Bekanntlich hat Frowein[7]) mittels der bekannten Formel van 't Hoffs $Q = \frac{2T_1T_2}{T_1 - T_2} . l\frac{F_1}{F_2}$, in welcher F_1 und F_2 die Quotienten der bei den absoluten Temperaturen T_1 und T_2 beobachteten Kristallwassertensionen und der Wasserdampftensionen bei denselben Temperaturen darstellen, die Hydratationswärme von bestimmten Kristallwasser-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 31 (1889).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 436 (1908).

[3]) Für die Existenz von $BaCl_2 . H_2O$ vgl. Lescoeur, Ann. Chim. Phys. (6) **19**, 533 (1890), Müller-Erzbach, Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 141 (1896); Schreinemakers, Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 83 (1909).

[4]) Lescoeur, Ann. Chim. Phys. (6) **19**, 533 (1890).

[5]) Thermochem. Untersuch. III, 164.

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 75 (1898).

[7]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 1 (1887).

molekülen berechnet. Später sind von andern Beobachtern noch einige Werte zugefügt worden.

Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Hydratation	Hydrat.-wärme aus Tensionen	Beobachter	Hydrat.-wärme aus Lösungsw.	Beobachter
$^1/_5(Na_2HPO_4 . 7H_2O + 5H_2O = Na_2HPO_4 . 12H_2O)$	2·24 Kal.	*Frowein*[2])	2·24 Kal.	*Thomsen*[3])
			2·38 „	*Pfaundler*[4])
$BaCl_2 . H_2O + H_2O = BaCl_2 . 2H_2O$	3·82 „	*Frowein*[1])	3·83 „	*Thomsen*[5])
	3·37 „	*Schottky*[6])	3·36 „	*Schottky*[6])
$^1/_4(SrCl_2 . 2H_2O + 4H_2O = SrCl_2 . 6H_2O)$	3·19 „	*Frowein*[1])	2·40 „	*Thomsen*[7])
$MgSO_4 . 6H_2O + H_2O = MgSO_4 . 7H_2O$	3·99 „	*Frowein*[1])	3·70 „	*Thomsen*[8])
	3·71 „	*Cohen* und *Visser*[9])	„ „	
$^1/_5(ZnSO_4 . H_2O + 5H_2O = ZnSO_4 . 6H_2O)$	2·28 „	*Frowein*[1])	2·16 „	*Thomsen*[10])
$ZnSO_4 . 6H_2O + H_2O = ZnSO_4 . 7H_2O$	3·44 „	*Frowein*[1])	3·42 „	*Thomsen*[10])
$^1/_3(FeSO_4 . 4H_2O + 3H_2O = FeSO_4 . 7H_2O)$	1·91 „	*Cohen* und *Visser*[9])	—	
$^1/_2(CuSO_4 . 3H_2O + 2H_2O = CuSO_4 . 5H_2O)$	3·34 „	*Frowein*[1])	3·38 „	*Thomsen*[11])
			2·89 „	[12])
$^1/_2(C_2O_4H_2 + 2H_2O = C_2O_4H_2 . 2H_2O)$	3·08 „	*Jorissen*[13])	3·10 „	*Berthelot*[14])
			3·17 „	*Thomsen*[14])
$^1/_{10}(Na_2SO_4 + 10H_2O = Na_2SO_4 . 10H_2O)$	2·44 „	*Wuite*[15])	1·87 „	*Thomsen*[16])

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 1 (1887).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 362 (1887).

[3]) Diese Abhandlung S. 316. [4]) Ber. d. d. chem. Ges. **4**, 773 (1871).

[5]) Vgl. S. 318. [6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 436 (1908).

[7]) Vgl. S. 317. [8]) Vgl. S. 313. [9]) Arch. néerl. (2) **5**, 300 (1900).

[10]) Vgl. S. 312. [11]) Vgl. S. 310. [12]) Vgl. S. 310.

[13]) Maandbl. v. Natuurwetensch. 1894, Nr. 1, doch für mehr Temperaturintervalle berechnet. Die gemessenen Dampfspannungen waren:

Temperatur	m. m. Quecksilber (0°)
18·15°	1·56
25·9	2·74
32·2	4·40
40·0	7·60
45·0	10·81
50·0	15·28

Temp.-Intervall	Hydratationswärme
18·15—50·0°	2·95 Kal.
25·9 —32·2	3·16 „
25·9 —40·0	3·00 „
25·9 —45·0	3·13 „
32·2 —45·0	3·13 „

[14]) Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Tabellen (1905).

[15]) Inaug.-Dissert., Amsterdam 1909.

[16]) Vgl. S. 314.

20. Zu dieser Tabelle sei folgendes bemerkt. Schottky berechnete die Hydratationswärme des zweiten Wassermoleküls bei $BaCl_2 . 2H_2O$ nur aus zwei der von ihm beobachteten Tensionen, nämlich 2·64 m. m. bei 16·0° und 11·62 m. m. bei 34·95°. Benutzt man auch die andern Beobachtungen Schottkys (nämlich 2·39 m. m. bei 15·0°, 7·96 m. m. bei 29·95° und 12·99 m. m. bei 36·20°), so bekommt man folgendes:

Temp.-Intervall	Hydratationswärme
15·00—29·95°	3·478 Kal.
15·00—34·95	3·508 „
15·00—36·20	3·669 „
16·00—29·95	3·296 „
16·00—36·20	3·549 „

Der mittlere aus diesen Werten und der von Schottky berechnete Wert ist 3·48 Kal. Die Übereinstimmung mit dem aus den Lösungswärmen Schottkys folgenden Wert bleibt eine gute.

21. Der erste Fall, wo die Übereinstimmung in der Tabelle auf S. 319 fehlt, ist der bei Strontiumchlorid. Frowein benutzte zwei Tensimeter. Das eine enthielt $SrCl_2 . 5{\cdot}343 H_2O$, der andere $SrCl_2 . 5{\cdot}593 H_2O$. Die bei sechs Temperaturen beobachteten Tensionen waren in beiden Apparaten sehr wenig verschieden (bzw. war der Unterschied + 0·001, + 0·047, + 0·031, + 0·049, +0·085 und + 0·020 m. m. Quecksilber), die berechneten Werte der Hydratationswärme (für jeden Apparat fünf) variierten von 3·09 bis 3·32 Kal., im Mittel war die Hydratationswärme 3·19 Kal. Als er die Dampfspannungen berechnete aus $Q = 3{\cdot}2$ Kal. und 7·82 m. m. bei 25·66° fand er:

Temperatur	Dampfspannung berechnet	Dampfspannung beobachtet
14·75°	3·26 m. m.	3·29 m. m.
20·34	5·15 „	5·14 „
30·01	10·88 „	10·87 „
34·66	15·33 „	15·33 „
39·45	21·57 „	21·57 „

Also eine vorzügliche Übereinstimmung, welche die Richtigkeit der Froweinschen Messungen zu beweisen schien.

22. Einige Jahre später hat jedoch Andreae[1]) die Dampfspannungen bei Strontiumchlorid $SrCl_2 . 2{\cdot}40 H_2O$ aufs neue gemessen. Er fand:

Temperatur	Dampfspannung
19·7°	5·61 m. m.
25·6	8·72 „
29·9	11·84 „
34·1	15·83 „
37·55	19·86 „

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 7, 260 (1891).

Die Hydratationswärme hat er jedoch nicht berechnet. Herr Prof. van 't Hoff hatte nun die Liebenswürdigkeit, mir mitzuteilen, dass die aus Andreaes Zahlen berechnete Hydratationswärme eine gute Übereinstimmung ergibt mit der Thomsenschen Zahl.

Meine Berechnungen ergaben dann auch:

Temperaturintervall	Hydratationswärme
19·7—37·55°	2·325 Kal.
19·7—34·1	2·389 „
19·7—29·9	2·422 „
25·6—37·55	2·230 „
25·6—34·1	2·305 „
29·9—37·55	2·186 „

Im Mittel also 2·31 Kal., während Thomsen beobachtete 2·40 Kal.[1]).

23. Welcher Ursache die Differenz zwischen den Beobachtungen Froweins und Andreaes zuzuschreiben ist, lässt sich ohne nähere Untersuchung nicht mit Sicherheit angeben[2]). Wohl kann eine einfache Berechnung lehren, welche Beziehung zwischen den beobachteten und den wirklichen Dampfspannungen bestehen muss, um aus erstern auch einen konstanten Wert für die Hydratationswärme zu berechnen. Nennt man den wirklichen Betrag der Hydratationswärme Q und zwei wirklichen Werte für die Dampfspannung des betreffenden Hydrats bei zwei Temperaturen T_1 und T_2, p_1 und p_2, so hat man:

$$Q = \frac{2\,T_1 T_2}{T_1 - T_2} \cdot \mathrm{l}\, \frac{\frac{p_1}{P_1}}{\frac{p_2}{P_2}},$$

in welcher Formel P_1 und P_2 die Dampfspannungen von Wasser bei denselben Temperaturen angeben.

Sind nun die beobachteten Spannungen p_1' und p_2', so hat man, wenn aus diesen und andern Spannungen sich eine konstante Hydratationswärme berechnen lässt, also Q multipliziert mit einem Faktor K:

$$KQ = \frac{2\,T_1 T_2}{T_1 - T_2} \cdot \mathrm{l}\, \frac{\frac{p_1'}{P_1}}{\frac{p_2'}{P_2}},$$

und also:

[1]) Diese Abhandlung S. 317.

[2]) Vgl. auch Schottky, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 431—439 (1908).

$$\mathrm{l}\frac{\frac{p_1'}{P_1}}{\frac{p_2'}{P_2}} = K \, . \, \mathrm{l}\frac{\frac{p_1}{P_1}}{\frac{p_2}{P_2}} \quad \text{oder:} \quad \frac{p_1' P_2}{p_2' P_1} = \left(\frac{p_1 P_2}{p_2 P_1}\right)^K,$$

oder:

$$\frac{p_1'}{p_2'} = \lambda \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^K.$$

24. Der zweite Fall in der Tabelle auf S. 319, wo keine Übereinstimmung gefunden worden ist zwischen der Hydratationswärme aus Dampfspannungen und der aus Lösungswärmen, ist bei Natriumsulfat beobachtet von Wuite[1]). Wie bei Froweins Beobachtungen bei Strontiumchlorid, findet sich auch hier eine vorzügliche Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten der Dampfspannungen, wenn die Hydratationswärme, berechnet aus den Dampfspannungen bei 20° und 32·4°, nämlich 2·44 Kal., als Basis gebraucht wird.

So fand Wuite:

Temperatur	Dampfspannung beobachtet	berechnet
20 °	12·5 mm	—
21·6	14·1 „	14·1 mm
23·0	15·7 „	15·7 „
24·1	17·0 „	17·0 „
25·0	18·1 „	18·15 „
25·9	19·4 „	19·35 „
27·0	21·0 „	21·0 „
28·1	22·7 „	22·75 „
29·5	25·0 „	25·05 „
31·0	27·9 „	27·9 „
32·4	30·8 „	— „

Die Dampfspannungen, welche sich berechnen lassen aus der Hydratationswärme, welche aus Thomsens Bestimmungen abgeleitet worden ist (siehe S. 314), nämlich 1·87 Kal., sind grösser als die von Wuite gefundenen.

Meine Berechnung ergab:

Temperatur	beobachtet von *Wuite*	berechnet aus $Q = 1{\cdot}87$ Kal. und $p = 30{\cdot}8$ mm bei 32·4 °[2])
25·0°	18·1 mm	18·6 mm
25·9	19·4 „	19·8 „
27·0	21·0 „	21·4 „
28·1	22·7 „	22·8 „
29·5	25·0 „	25·3 „
31·0	27·9 „	28·1 „
32·4	30·8 „	— „

[1]) Inauguraldissertation, Amsterdam, 1909.

[2]) Dieser Wert ist gewählt, weil Wuite denselben Wert fand für die Dampf-

25. Nach Wuite ist der von ihm berechnete Wert der Hydratationswärme, nämlich 2·44 Kal., der richtige. Der Unterschied dieser Zahl mit dem aus den Lösungswärmen von Hydrat und Anhydrid abgeleiteten Werte wird nach ihm dadurch verursacht, dass beim Lösen des Anhydrids die Hydratation ziemlich langsam erfolgen würde, und also die Lösungswärme zu niedrig gefunden wird.

Nun beträgt der Unterschied ungefähr 24%, und die Gelegenheit war also günstig, zu untersuchen, ob sich eine langsame Hydratation nachweisen liess, indem die mögliche Änderung einer der physischen Eigenschaften der Lösung in den ersten Minuten nach der Bereitung nachgespürt wurde. Gewählt wurde von mir die elektrische Leitfähigkeit, weil eine Änderung derselben sich leicht und schnell bestimmen lässt.

Die gebrauchte Methode war die bekannte Kohlrausch-Ostwaldsche. Vorher war bestimmt worden, welche Quantität wasserfreies Natriumsulfat sich innerhalb einer Minute in einer bestimmten Menge Wasser löste. Von dieser Lösung, verdünnt zu ungefähr 0·2 g in 100 ccm, wurde der Widerstand bei 25° bestimmt. Für den definitiven Versuch wurde das zur Lösung notwendige Wasser, das Messkölbchen, das Leitfähigkeitsgefäss usw. vorher im Thermostaten auf 25° erwärmt. In einem Achatmörser wurde 0·2 g wasserfreies Natriumsulfat (bereitet im Vakuumexsikkator bei gewöhnlicher Temperatur) mit einem Teil des auf 25° erwärmten Wassers schnell gerieben (die Temperatur der Luft war ungefähr 23°). Die Lösung wurde in das Messkölbchen gebracht und mit Wasser von 25° bis 100 ccm verdünnt. Nach Umschütteln wurde eine kleine Menge in das Leitfähigkeitsgefäss gebracht und dann der Widerstand bestimmt. Vom Augenblick des Aufgiessens von Wasser auf das Natriumsulfat (2 Uhr 40 Min.) bis zur Widerstandsbestimmung verliefen noch nicht drei Minuten. Die Ablesungen an der Messbrücke waren folgende:

Zeit	mm
2·43	512
2·44	513
2·47½	512·5
2·57	513

Von 3 bis 17 Minuten nach dem Auflösen änderte sich also die Leitfähigkeit nicht nennenswert. Dass auch später keine Änderung stattfindet, folgt aus Springs Versuchen[1]).

spannung der gesättigten Lösung bei 32·4°, und Ernst Cohen [Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 90 (1894)] bei dieser Übergangstemperatur (welche er auf 32·6° bestimmte), auch 32·84 mm beobachtete.

[1]) Rec. trav. chim. des Pays-Bas 1910. Herr Prof. Spring hatte die Liebens-

Ich glaube also schliessen zu können, dass der Endzustand beim Lösen des Anhydrids in Wasser schnell erreicht wird. Die Dampfspannungsmessungen Wuites bedürfen also einer Wiederholung (vgl. Frowein-Andreae, S. 320, 321).

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Folgerungen Thomsens einer Kritik und Kontrolle unterzogen.

2. Gezeigt wurde, dass eine Anzahl der von ihm bestimmten Lösungswärmen einer Wiederholung mit Hydraten bedürfen, welche nach den Methoden von Andreae oder van Bemmelen dargestellt sind.

3. Gewisse Umrechnungen machen einige dieser Lösungswärmen noch brauchbar.

4. Es wurde in einigen Fällen gezeigt, wie aus der Lösungswärme einer Mischung auf die Anwesenheit bestimmter Hydrate geschlossen werden konnte. Man hat hier eine Methode zum Analysieren eines einfachen Gemisches von Hydraten, wenn man die Lösungswärme der einzelnen Hydrate bestimmt hat, und kann mit dieser Methode auch kontrollieren, ob man ein Gleichgewichtsgemisch von bekannten Hydraten in Händen hat.

5. Die Hydratationswärmen, welche aus Dampfspannungsmessungen sich berechnen lassen, wurden noch einmal verglichen mit denen, welche aus Lösungswärmen abgeleitet sind.

6. Bei Strontiumchlorid wurde der Unterschied, welcher sich zwischen beiden Berechnungen zeigte, aufgehoben, während bei Natriumsulfat wahrscheinlich gemacht wurde, dass die aus den Lösungswärmen gefundene Hydratationswärme die richtige ist.

---

würdigkeit, mir mitzuteilen, dass die erste seiner Bestimmungen der Leitfähigkeit einer Natriumsulfatlösung innerhalb ungefähr einer halben Stunde nach dem Lösen erfolgte.

Leiden, Anorganisch-chem. Laboratorium der Universität, im Juni 1910.

Im hiesigen Laboratorium während der vergangenen zwölf Jahre erhaltene Anhaltspunkte für die Existenz von Solvaten in Lösung.

(Dreizehnte Mitteilung.)

Von

Harry C. Jones[1]).

(Diese Untersuchungen sind zum grössten Teil mit Hilfe von Zuwendungen aus der Carnegie Institution of Washington ausgeführt worden.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 4. 10.)

Einleitung.

Die Resultate der innerhalb der vergangenen zwölf Jahre im hiesigen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen über die Solvation in Lösungen sind in verschiedenen wissenschaftlichen Zeitschriften in Europa und Amerika veröffentlicht worden. Es scheint jetzt wünschenswert, die wichtigern erhaltenen Ergebnisse und die wichtigern Schlussfolgerungen, die daraus gezogen werden können, zusammenzustellen.

Diese Untersuchungen sind die Folge einer Beobachtung, die in diesem Laboratorium 1898 von Jones und Ota[2]) gemacht wurde. Sie arbeiteten über das Problem des Zustandes von Doppelhalogeniden in Lösung, indem sie die Leitfähigkeiten der einzelnen Bestandteile mit denjenigen der Doppelsalze verglichen. Zerfielen die Doppelhalogenide in Lösung in die Einzelsalze, so sollten sie so dissociieren, als ob sie unabhängig wären, und sie sollten dabei die die Dissociation zurücktreibende Wirkung eines Salzes mit einem gemeinsamen Ion aufeinander ausüben.

Wenn hingegen das Doppelsalz nur das basischere Kation abspaltete, und das weniger basische zusammen mit dem Säureradikal als Anion verbunden war, so musste die Leitfähigkeit von Lösungen von Doppel-

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Amer. Chem. Journ. 22, 5 (1899).

salzen geringer, und zwar viel geringer sein, als die Summe der Leitfähigkeiten der das Doppelsalz zusammensetzenden Salze.

Die Gefrierpunktsmethode konnte offenbar in der gleichen Weise wie die Leitfähigkeitsmethode zur Inangriffnahme des obigen Problems benutzt werden. Gerade bei der Verwendung der Gefrierpunktsmethode zu diesen Zwecken zeigte sich, dass in konzentrierten Lösungen gewisser Elektrolyte die molekulare Erniedrigung durch ein wohldefiniertes Minimum — zwischen $^1/_5$- bis $^1/_{10}$-norm. Lösungen — ging, indem sie von diesem Punkt aus sowohl mit der Verdünnung wie mit der Konzentration zunahm.

Die Existenz dieses Minimums in den Gefrierpunktskurven konnte durch die damals in Ansehen stehende Lösungstheorie nicht vorausgesagt werden, sie stand in der Tat in direktem Widerspruche zu ihr. Im Sinne der elektrolytischen Dissociationstheorie allein sollte die molekulare Gefrierpunktserniedrigung eines Lösungsmittels mit der Verdünnung der Lösung in diesem Lösungsmittel von der konzentriertesten zu der verdünntesten Lösung zunehmen.

Ungefähr alles, was über eine solche Erscheinung gesagt werden konnte, war, dass die Gesetze der verdünnten Lösungen für konzentrierte Lösungen nicht galten; das waren natürlich nur Worte und erklärte nichts.

Die Zunahme der molekularen Erniedrigung mit zunehmender Verdünnung von ungefähr $^1/_{10}$-norm. Lösung an war tatsächlich sehr gross; die molekulare Erniedrigung erreichte in den konzentriertesten Lösungen einen Wert, der häufig das Mehrfache desjenigen Wertes betrug, der erhalten worden wäre, falls der Elektrolyt vollkommen dissociiert gewesen wäre, und die Dissociation in den konzentriertern Lösungen war weit davon entfernt, vollständig zu sein.

Die von Jones und Ota erhaltenen Resultate wurden nicht in ihrer oben zitierten Abhandlung veröffentlicht, da wir diese Beobachtungen vor ihrer Veröffentlichung wiederholen wollten.

Während des folgenden Jahres setzten Jones und Knight[1]) die Untersuchung des Zustandes von Doppelsalzen in verdünnten und konzentrierten Lösungen fort. Sie massen die Gefrierpunktserniedrigungen von Wasser, die durch gewisse Doppelchloride hervorgebracht wurden, und aus diesen Resultaten berechneten sie die molekularen Erniedrigungen. Die folgenden Daten für zwei solche Salze werden die Natur des erhaltenen Resultats zeigen.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. 22, 128 (1899).

$2NaCl.ZnCl_2$		$NH_4Cl.MgCl_2$	
Volumen	Molekulare Erniedrigung	Volumen	Molekulare Erniedrigung
3·03	12·27	1·92	9·48
6·06	11·84	3·84	8·71
12·12	11·71	7·68	8·52
24·24	11·84	15·36	8·63
48·48	12·47	30·72	8·89
		61·44	9·31

Man sieht, dass die obigen molekularen Erniedrigungen mit der Verdünnung abnehmen, durch ein Minimum gehen und dann wieder ansteigen, wenn die Verdünnung ansteigt.

Jones und Knight zeigten, dass dieses Minimum in den Gefrierpunktskurven einer Anzahl von Stoffen besteht, und wandten dann ihre Aufmerksamkeit dem Problem zu, das sie ursprünglich zu lösen beabsichtigt hatten.

Es waren aber jetzt genügend Daten verfügbar, um zu zeigen, dass das Minimum in der Gefrierpunktskurve nicht auf einen oder selbst nur auf wenige Stoffe beschränkt war, sondern vielen zukam. Es war deshalb klar, dass wir es hier mit einer Erscheinung zu tun hatten, welche ein sorgfältiges und erschöpfendes Studium verdiente, um festzustellen, ob dies eine allgemeine Eigenschaft von Lösungen war oder sich auf gewisse Klassen oder Typen von Verbindungen beschränkte.

Eine systematische Untersuchung wurde dann von Jones und Chambers[1]) begonnen. Sie fanden, dass einige Beispiele von Stoffen, die ein offenbares Minimum der Gefrierpunktskurve bei Änderung der Verdünnung zeigten, erwähnt waren. Arrhenius[2]) hatte gefunden, dass die Chloride von Calcium, Strontium und Magnesium und das Jodid von Kadmium ein solches Minimum zeigen. Loomis[3]) fand ein entsprechendes Minimum für Magnesiumchlorid und für Salzsäure, und ähnliche Resultate waren mit drei oder vier organischen Verbindungen erhalten worden.

Die Anzahl der Fälle, in denen ein Minimum der Gefrierpunktskurve beobachtet worden war, war demnach sehr gering, infolge des Umstandes, dass praktisch keine Versuche über die Gefrierpunkte konzentrierter Lösungen von Elektrolyten ausgeführt worden waren. Wegen der geringen Anzahl der zur Verfügung stehenden Daten wurde nicht angenommen, dass dies eine mehr oder minder allgemeine Eigenschaft

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **23**, 89 (1900).

[2]) Wied. Ann. **57**, 503 (1896).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 496 (1887).

der Lösungen war, denn die wenigen isolierten Fälle, in denen das Minimum beobachtet worden war, genügten nicht, eine Beziehung zwischen diesem und irgendwelchen andern Eigenschaften der Lösungen im allgemeinen zu zeigen.

Systematische Arbeit.

Jones und Chambers untersuchten die durch die Chloride und Bromide von Calcium, Strontium, Baryum, Magnesium und Kadmium hervorgerufenen Gefrierpunktserniedrigungen. Es wurde vermutet, dass eine Beziehung zwischen der hygroskopischen Natur der Stoffe und den Minima in den Gefrierpunktskurven bestehen könnte, und dieser Gedanke leitete uns bei der Auswahl der obigen Verbindungen.

Mit Ausnahme der Kadmiumsalze zeigten alle oben angeführten Verbindungen ein gut ausgebildetes Minimum in den Gefrierpunktskurven. Jones[1]) deutete das Auftreten dieser Minima mit den folgenden Worten:

„Wie ist es dann möglich, diese abnorm grossen Gefrierpunktserniedrigungen zu erklären? Es scheint uns nur ein Weg vorhanden zu sein. In konzentrierten Lösungen müssen diese Chloride und Bromide einen Teil des Wassers aufnehmen, indem sie komplexe Verbindungen mit ihm bilden und es so aus dem Wirkungsfeld entfernen, soweit die Gefrierpunktserniedrigung in Betracht kommt. Die wahrscheinlich sehr unbeständige Verbindung, die durch die Vereinigung von einem Molekül des Chlorids oder Bromids mit einer grossen Anzahl Moleküle des Wassers gebildet wird, wirkt als eine Einheit oder als ein Molekül bei der Erniedrigung des Gefrierpunkts des übrigen Wassers. Aber die gesamte Menge des vorhandenen Wassers, das als Lösungsmittel wirkt, ist um diejenige Menge vermindert, die von den Chlorid- oder Bromidmolekülen aufgenommen worden ist. Die Erniedrigung des Gefrierpunkts ist daher abnorm gross, weil ein Teil des Wassers nicht mehr als Lösungsmittel vorhanden ist, sondern sich mit den Chlorid- oder Bromidmolekülen verbunden vorfindet. Durch die Annahme, dass ein Molekül des Halogenids mit einer grossen Anzahl von Wassermolekülen verbunden ist, ist es möglich, alle erhaltenen Gefrierpunktsergebnisse zu erklären.“

Es wurde damals[2]) darauf hingewiesen, dass praktisch alle jene Substanzen, bei denen ein Gefrierpunktsminimum beobachtet worden war, stark hygroskopisch waren, d. h. die Fähigkeit besassen, sich

[1]) Amer. Chem. Journ. **23**, 103 (1900).
[2]) Amer. Chem. Journ. **23**, 104 (1900).

ausserhalb von Lösungen leicht mit Wasser zu verbinden, und dass wahrscheinlich ein Zusammenhang zwischen dieser Eigenschaft und der Fähigkeit, sich bei der Auflösung in Wasser mit diesem zu verbinden, bestand. Es „ist im Zusammenhang mit der von uns für diese abnormen Ergebnisse gegebenen Erklärung zu beachten, dass die Chloride und Bromide der alkalischen Erden im allgemeinen sehr hygroskopische Stoffe sind, die in dem Vermögen, Wasser anzuziehen, der Schwefelsäure ähneln. Auf diese Eigenschaft mag es zurückzuführen sein, dass sie in konzentrierten Lösungen sich so weitgehend mit Wasser verbinden."

Als die obige Vermutung ausgesprochen wurde, hatte ich schwere Zweifel, ob dies die richtige Erklärung der beobachteten Erscheinungen war, da ich zu jener Zeit durchaus nicht an die Hydratation oder die Verbindung von Lösungsmittel und gelöstem Stoff glaubte. Der obige Vorschlag wurde als die einzige, mir einfallende rationelle Erklärung der Resultate gemacht. „Wir machen den obigen Vorschlag zur Erklärung unserer Resultate nicht als endgültig ausgesprochene Theorie, sondern nur versuchsweise, und er bleibt Änderungen ausgesetzt, sobald neue Tatsachen ans Licht gebracht werden. Er scheint aber die zutage geförderten experimentellen Tatsachen qualitativ zu rechtfertigen."

Nachdem gezeigt worden war, dass die obigen hygroskopischen Stoffe ein Minimum in der Gefrierpunktskurve besassen, war klar, dass die Arbeit in dieser Richtung viel weiter geführt werden musste. Auf Anregung von Jones und unter seiner Leitung dehnten Chambers und Frazer[1]) die obige Untersuchung auf die folgenden Substanzen aus, die sämtlich hygroskopisch sind: Salzsäure und Phosphorsäure, Natriumacetat, Strontiumjodid, Zinkchlorid, Kadmiumjodid und Kupfersulfat. Diese Stoffe zeigten alle ein gut ausgesprochenes Minimum in der Gefrierpunktskurve.

Die Ergebnisse dieser zweiten Untersuchung erweisen sich demnach alle als im Einklang stehend mit dem Vorschlag, den Jones gemacht hatte, um die frühern Resultate zu erklären; und es begann sich zu offenbaren, dass dieser Vorschlag mehr enthält, als zunächst wahrscheinlich war.

Die Zahl der in den Rahmen dieser Arbeit einbezogenen Stoffe war aber noch immer viel zu gering, als dass eine allgemeine Schlussfolgerung gerechtfertigt gewesen wäre. Es war klar, dass eine viel

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **23**, 512 (1900).

grössere Anzahl von Verbindungen untersucht werden musste, und ein erschöpfendes Studium des Problems wurde in Wirklichkeit zu dieser Zeit begonnen.

Die Arbeit von Jones und Getman.

In ihrer ersten Untersuchung bearbeiteten Jones und Getman[1]) die folgenden Stoffe: Salzsäure und die Chloride von Lithium, Ammonium, Natrium, Kalium, Calcium, Strontium und Baryum, Salpetersäure und die Nitrate von Lithium, Ammonium, Natrium und Kalium, Schwefelsäure und die Sulfate von Ammonium, Natrium und Kalium; Natrium- und Kaliumcarbonat; Phosphorsäure und Kaliumdihydrophosphat und Natrium- und Kaliumhydroxyd.

Praktisch alle der obigen Substanzen zeigen abnorm grosse Gefrierpunktserniedrigungen in konzentrierten Lösungen und Minima in den Gefrierpunktskurven. Auszunehmen sind Natrium-, Ammonium- und Kaliumnitrat und Kaliumdihydrophosphat. Man sieht, dass diese eine Ausnahme bildenden Stoffe entweder ohne oder mit sehr wenig Wasser kristallisieren, und dies steht in vollkommener Übereinstimmung mit der obigen Vermutung.

In diesem Stadium der Arbeit schien es wünschenswert, zu erfahren, ob ausser der Gefrierpunktserniedrigung noch andere Eigenschaften der Lösungen ein abnormes Verhalten innerhalb des Konzentrationsbereichs, innerhalb dessen das Minimum in der Gefrierpunktskurve auftrat, zeigten. Die Leitfähigkeiten von Lösungen der obengenannten Stoffe wurden im Gebiet des Gefrierpunktsminimums gemessen, und die Leitfähigkeitskurven waren völlig normal und zeigten keine Anzeichen eines Wendepunkts.

Die Brechungsindices dieser Lösungen bei den fraglichen Konzentrationen wurden bestimmt, und die Refraktionskurven waren praktisch gerade Linien, die ebenfalls keinen Wendepunkt aufwiesen.

Die Siedepunkte von Lösungen einer Anzahl der obigen Substanzen wurden bestimmt und die Siedepunktskurven graphisch aufgetragen. Dieselben drückten die Beziehung zwischen der molekularen Siedepunktserhöhung und der Konzentration aus. Diese Kurven waren den Gefrierpunktskurven insofern ähnlich, als sie ein ausgesprochenes Minimum zeigten.

Der folgende wichtige Punkt, der sich auf die Frage der Hydratation in Lösung bezieht, wurde in dieser Untersuchung festgestellt. Das Minimum in den Siedepunktskurven befand sich bei einer

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 244 (1903); Phys. Rev. **18**, 146 (1904).

höhern Konzentration als in den Gefrierpunktskurven. Das ist gerade das, was erwartet werden sollte, wenn das Minimum in den Siedepunktskurven auf Hydratation zurückzuführen ist. Bei den Siedetemperaturen der Lösungen, die natürlich höher sind als die Gefriertemperaturen, werden die Hydrate weniger beständig sein, und infolgedessen wird eine grössere Konzentration erforderlich sein, um die zur Hervorbringung des Minimums in der Kurve notwendige Hydratation zu verursachen.

In ihrer zweiten Untersuchung studierten Jones und Getman[1]) die Gefrierpunktserniedrigungen der folgenden Substanzen: der Chloride, Nitrate und Sulfate von Mangan, Nickel, Kupfer und Aluminium; und Siedepunktsmessungen wurden mit den Jodiden von Ammonium, Natrium, Kalium und Kadmium und Natriumbromid in Äthylalkohol angestellt.

Von den 49 bis dahin untersuchten Verbindungen besassen nur neun kein Minimum in der Gefrierpunktskurve und nur zwei oder drei Sulfate, die offenbar in konzentrierten Lösungen polymerisiert sind, zeigten keine abnorm grossen Gefrierpunktserniedrigungen in solchen Lösungen.

In diesem Stadium der Arbeit wurde eine Beziehung entdeckt, die sich bei der Behandlung des ganzen Problems der Hydratation in wässeriger Lösung als sehr wichtig erwies. Die in Rede stehende Beziehung besteht zwischen der molekularen Erniedrigung des Gefrierpunkts und der Menge des Wassers, womit das Salz kristallisiert.

Gefrierpunktserniedrigung und Kristallwasser.

Diejenigen Substanzen, die mit der grössten Anzahl Moleküle Kristallwasser kristallisieren, geben in konzentrierten Lösungen die grösste molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers. Diese Beziehung ist von Wichtigkeit, da sie zeigt, dass diejenigen Stoffe, die mit der grössten Menge Kristallwasser kristallisieren, diejenigen sind, die sich in Lösung mit der grössten Menge Wasser — dem Hydratationswasser — verbinden. Das ist natürlich gerade das, was man erwarten sollte. Diejenigen Substanzen, die der Lösung die grössten Mengen Wasser entziehen können, sind diejenigen, welche in der Lösung die grössten Mengen gebunden halten.

Annähernde Zusammensetzung der Hydrate.

Die Anzeichen für die Hydratation in wässerigen Lösungen wurden jetzt als genügend befriedigend erachtet, um den Versuch einer an-

[1]) Amer. Chem. Journ. **31**, 303 (1904).

nähernden Berechnung der Zusammensetzung der in Lösungen verschiedener Stoffe und in Lösungen desselben Stoffes bei verschiedenen Konzentrationen existierenden Hydrate zu rechtfertigen. Die Methode, nach der dieselbe vorgenommen wurde, war verhältnismässig einfach.

Durch Messung der Dissociation in einer Lösung eines Stoffes können wir die Gefrierpunktserniedrigung für den Fall berechnen, dass keine Hydratation einträte. Wir können dann die durch die Auflösung tatsächlich hervorgebrachte Gefrierpunktserniedrigung messen. Durch Vergleich der tatsächlichen Erniedrigung mit der theoretischen Erniedrigung unter der Annahme, dass keine Hydratation eintritt, können wir, wenn wir das spezifische Gewicht der Lösung berücksichtigen, um die Gesamtmenge des vorhandenen Wassers zu bestimmen, die gesamte mit der Substanz in der Lösung verbundene Wassermenge berechnen. Da wir die Konzentration der Lösung oder die gesamte Menge der gelösten Substanz in einem gegebenen Volumen kennen, können wir sofort berechnen, wieviel Wasser mit einem Molekül der gelösten Substanz oder mit den aus ihr entstehenden Ionen verbunden ist.

Die Ergebnisse der obigen Berechnungen sind natürlich nur Annäherungen, da einige Annahmen gemacht werden, von denen wir wissen, dass sie nicht streng richtig sind. Es wird z. B. angenommen, dass das Raoultsche Gesetz für konzentrierte Lösungen gilt, und es ist fast sicher, dass dies nicht streng richtig ist. Indessen ist das das beste, was wir vorderhand tun können, und es kann angenommen werden, dass die Resultate die annähernde Zusammensetzung der von den verschiedenen Stoffen bei den verschiedenen Verdünnungen gebildeten Hydraten angeben.

Ohne auf die Einzelheiten der Resultate einzugehen, mag es genügen, hier zu erwähnen, dass der Wassergehalt der Hydrate mit zunehmender Verdünnung der Lösung, und zwar — wenn man die Zahl der Versuchsfehler in Betracht zieht — ziemlich regelmässig von der konzentriertesten zur verdünntesten Lösung zunahm. Das ist natürlich gerade das, was man nach dem Massenwirkungsgesetz erwarten sollte.

Arbeiten mit Nichtelektrolyten.

Nach der Untersuchung wässeriger Lösungen einer grossen Anzahl von Salzen dehnten Jones und Getman[1]) ihre Arbeit auf organische Säuren und Nichtelektrolyte aus, um festzustellen, ob diese Stoffe bei der Auflösung in Wasser Hydrate bildeten. Von den in dieser Hinsicht untersuchten dreizehn Nichtelektrolyten zeigte nur einer — das

[1]) Carnegie Publication Nr. **60**, 101 (1907).

Glycerin — ein grosses Hydratationsvermögen. Rohrzucker und Fruktose besitzen ein beträchtlicheres Wasserbindungsvermögen, aber doch ein viel geringeres als Glycerin. Methyl- und Äthylalkohol haben eine geringe Fähigkeit, sich mit Wasser zu verbinden, aber dieselbe ist sehr gering im Vergleich zum Hydratationsvermögen vieler Salze.

Die organischen Säuren geben Resultate, die in diesem Zusammenhang von Interesse sind. Mehrere von ihnen wurden untersucht, aber keine zeigte eine erhebliche Fähigkeit, sich mit Wasser zu verbinden. Verglichen mit den Mineralsäuren, von denen viele ein beträchtliches Hydratationsvermögen besitzen, ist die Fähigkeit der organischen Säuren, sich mit Wasser zu verbinden, zu vernachlässigen.

Solvate.

Nachdem sich ergeben hatte, dass sich eine grosse Anzahl gelöster Substanzen mit Wasser verbindet, erhob sich die Frage: Ist diese Eigenschaft auf Wasser beschränkt? Haben wir nur Hydrate in wässerigen Lösungen, oder haben wir im allgemeinen Solvation, wenn wir verschiedene Lösungsmittel benutzen?

Um diesen Punkt zu prüfen, dehnten Jones und Getman[1]) ihre Arbeit vom Wasser auf ein nichtwässeriges Lösungsmittel — den Äthylalkohol — aus und untersuchten in diesem Lösungsmittel Lösungen von Lithiumchlorid, Lithiumnitrat und Calciumnitrat. Sie verwendeten die Siedepunktsmethode und stellten die erhaltenen Resultate in Gestalt von Kurven dar.

Sie zeigten, dass, wenn Salze, wie die obigen, in Äthylalkohol gelöst werden, sich ein Teil des Lösungsmittels mit dem Salz verbindet; es werden Alkoholate gebildet. Die erhaltenen Ergebnisse machten es uns nicht möglich, auch nur die annähernde Zusammensetzung der Alkoholate zu berechnen.

Allgemeine Beziehungen zwischen der Gefrierpunktserniedrigung und dem Kristallwasser.

Eine partielle Zusammenfassung der von Jones und Getman[2]) erhaltenen Resultate ist bereits in dieser Zeitschrift veröffentlicht worden. Diese Zusammenfassung ist indessen von Vollständigkeit weit entfernt, selbst hinsichtlich der Beziehung zwischen Kristallwasser und Gefrierpunktserniedrigung. Die Beziehungen zwischen den verschiedenen

[1]) Amer. Chem. Journ. **32**, 338 (1904).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 429 (1904).

Chloriden[1]) sind angegeben worden, desgleichen die Beziehungen der Bromide zueinander und der Jodide zueinander und die Beziehungen zwischen den verschiedenen Nitraten.

Man wird indessen bemerken, dass dies Beziehungen zwischen den verschiedenen Salzen derselben Säure mit verschiedenen Metallen sind. Gewisse, ganz allgemeine Beziehungen, von gleichem Interesse und von gleicher Wichtigkeit, wurden zwischen den Salzen desselben Metalls mit verschiedenen Säuren aufgefunden.

Wenn[2]) wir die Resultate für die Chloride, Bromide, Jodide und Nitrate vergleichen, werden wir reichliche Anhaltspunkte finden, die auf die Beziehung zwischen der Gefrierpunktserniedrigung und dem Kristallwassergehalt hinweisen. Chloride, Bromide, Jodide und Nitrate, die ohne Wasser kristallisieren, zeigen alle eine molekulare Erniedrigung von zwischen 3 und 4, und diese nimmt nur sehr wenig, wenn überhaupt, mit der Konzentration zu. Soweit der Vergleich geführt werden kann, gibt Lithiumchlorid mit zwei Molekülen Wasser, eine geringere Erniedrigung als Lithiumbromid oder Lithiumjodid mit drei Molekülen Wasser und gerade ungefähr die gleiche Erniedrigung wie Lithiumnitrat mit zwei Molekülen Kristallwasser.

Lithiumbromid, mit drei Molekülen Wasser, gibt ungefähr dieselbe Erniedrigung wie Lithiumjodid, das die gleiche Menge Kristallwasser enthält. Natriumbromid, mit zwei Molekülen Wasser gibt sehr nahe dieselbe Erniedrigung wie Natriumjodid, das dieselbe Anzahl Moleküle Kristallwasser hat.

Baryumchlorid enthält dieselbe Anzahl Kristallwassermoleküle wie das Bromid und das Jodid. Da dem Baryumchlorid nur eine geringe Löslichkeit in Wasser zukommt, müssen sich die Vergleiche der Gefrierpunktserniedrigungen auf verdünnte Lösungen beschränken. Die Gefrierpunktserniedrigungen der drei Salze sind in den verdünnten Lösungen fast genau gleich, obgleich in den konzentriertern Lösungen das Jodid grössere Erniedrigungen zeigt, als das Bromid.

Wenn wir die Chloride, Bromide und Jodide der alkalischen Erden, alles Salze, die sechs Moleküle Kristallwasser enthalten, vergleichen, werden wir finden, dass die durch sie alle hervorgerufenen Gefrierpunktserniedrigungen von derselben Grössenordnung sind. Wir werden indessen sehen, dass die Bromide etwas grössere Erniedrigungen geben, als die Chloride und die Jodide sogar noch grössere als die Bromide.

Soweit Vergleiche gezogen werden können, scheint es, dass die

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 433 (1904).

[2]) Carnegie Institution of Washington **60**, 25 (1907).

Nitrate ungefähr dieselben Erniedrigungen hervorrufen, wie die entsprechenden Chloride mit einer gleichen Anzahl Kristallwassermoleküle, und daher eine etwas geringere als die entsprechenden Bromide und Jodide.

Die quarternären Chloride von Aluminium und Eisen können jetzt nicht hinsichtlich ihrer Gefrierpunktserniedrigung mit den entsprechenden Bromiden und Jodiden verglichen werden, weil die letztern noch nicht untersucht worden sind.

Ein Vergleich der durch die Chloride von Eisen und Aluminium, die sechs Moleküle Kristallwasser enthalten, hervorgerufenen Erniedrigungen mit denjenigen der Nitrate der gleichen Metalle, welche einen höhern Kristallwassergehalt besitzen, wird, bei den gleichen Konzentrationen, eine etwas grössere Erniedrigung durch die Nitrate zeigen.

„Demnach tritt die Beziehung zwischen der durch Salze bewirkten Gefrierpunktserniedrigung des Wassers und dem Kristallwassergehalt der Salze bei jeder Gelegenheit zutage, ob wir nun die Salze einer gegebenen Säure mit verschiedenen Metallen oder die Salze desselben Metalls mit verschiedenen Säuren vergleichen.“

Die Arbeit von Jones und Bassett.

Jones und Bassett[1]) nahmen das Problem auf, so nahe wie möglich die Zusammensetzung der von den verschiedenen Stoffen bei den verschiedenen Verdünnungen gebildeten Hydrate zu berechnen, und fanden, dass der Wassergehalt der Hydrate mit zunehmender Verdünnung ziemlich regelmässig anstieg. In der Tat waren die Resultate so regelmässig, wie erwartet werden konnte, wenn man die grosse Zahl der experimentell bestimmten Werte, die in jede dieser Berechnungen eingehen, in Betracht zieht.

Kristallwasser und Kristallisationstemperatur.

Eine neue Reihe von Anhaltspunkten für die Hydratation in wässerigen Lösungen wurde von Jones und Bassett[2]) aufgezeigt. Wenn Hydrate in Lösung bestehen, werden sie mit steigender Temperatur immer unbeständiger werden. Dies ist charakteristisch für exotherme Reaktionen im allgemeinen, und dass es für Hydrate gilt, wird durch die Tatsache bewiesen, dass bei den Siedepunkten gesättigter Lösungen praktisch das ganze Wasser entfernt wird, mit Ausnahme desjenigen,

[1]) Amer. Chem. Journ. **33**, 536 (1905).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 231 (1905).

mit dem die Verbindungen bei der betreffenden Temperatur kristallisiert.

Es ist darauf hingewiesen worden, dass das Umgekehrte des Obigen leicht durch schon bekannte experimentelle Tatsachen geprüft werden kann. Die Hydrate werden um so beständiger werden, je tiefer die Temperatur ist. Gelöste Stoffe werden daher mit um so mehr Wasser kristallisieren, je niedriger die Temperatur ist, bei der die Kristallisation stattfand.

Es war wohlbekannt, dass dies im allgemeinen richtig ist, aber bei der Durchsicht der Literatur waren wir erstaunt über die grosse Zahl schlagender Beispiele, die diesen Punkt illustrierten. Eine Anzahl dieser Beispiele ist bereits erwähnt worden [1]). Jones und Bassett haben einige Versuche angestellt, die es äusserst wahrscheinlich machen, dass einige wohlbekannte Stoffe zum Kristallisieren mit grössern Wassermengen gebracht werden können, als für möglich gehalten wurde, einfach, indem man sie bei niedrigen Temperaturen kristallisieren lässt. Diese Ergebnisse sollen mitgeteilt werden, sobald weitere experimentelle Arbeit in dieser Richtung vollendet ist.

Bilden die Moleküle oder die Ionen Hydrate?

Jones und Basset versuchten, die Frage zu beantworten, ob es die Moleküle oder die Ionen sind, die die Hydrate bilden. Da, wie gezeigt worden war, gewisse Nichtelektrolyte, z. B.: Glycerin und Rohrzucker, Hydrate bilden, so war klar, dass einige Moleküle sich in wässeriger Lösung mit Wasser vereinigen.

Dass sich Moleküle mit Wasser verbinden können, wird ferner durch die Tatsache gezeigt, dass Salze mit Kristallwasser kristallisieren, das im wesentlichen Hydratationswasser ist. In diesen festen Kristallen liegen die Stoffe im wesentlichen im molekularen Zustand vor, wenn wir nicht annehmen wollen, dass die Moleküle in ihrem eigenen Kristallwasser genügend dissociiert sind, um genug Ionen zu liefern, welche sich mit dem ganzen aus der Lösung als Kristallwasser mitgebrachten Wasser verbinden, was sehr unwahrscheinlich ist.

Dass Ionen Hydratationsvermögen besitzen, wird durch die folgende Tatsache bewiesen. Wir haben gesehen, dass der Wassergehalt der Ionen mit der Verdünnung der Lösung zunimmt und sehr grosse Werte annimmt in Lösungen, die so verdünnt sind, dass sie praktisch nur Ionen enthalten. Daraus folgt nicht nur, dass die Ionen grosses Hydra-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 52, 233 (1905).

tationsvermögen besitzen, sondern wahrscheinlich ein viel grösseres Hydratationsvermögen als die Moleküle.

Wir finden also, dass gewisse Arten von Molekülen Hydrate bilden können, dass aber die Ionen viel grösseres Hydratationsvermögen besitzen als die Moleküle.

Natur der Hydrate.

Jones und Bassett erörterten die Frage nach der Natur der Hydrate, die sich bilden, wenn Stoffe in Wasser gelöst werden. Nehmen wir ein Salz wie Calciumchlorid. Die Zahl der Moleküle Wasser, die von einem Molekül des Salzes in Verbindung gehalten werden, variiert mit der Verdünnung der Lösung anscheinend über das ganze Gebiet von einigen wenigen bis zu wenigstens dreissig. Wir haben hier zwei Möglichkeiten. Haben wir alle zwischen den beiden angegebenen Extremen liegenden Zwischenzusammensetzungen, wie es nach den Resultaten der Fall zu sein scheint, oder haben wir einige wenige definierte Hydrate und Gemische, von diesen in verschiedenen Verhältnissen, wenn sich die Konzentration der Lösung ändert?

Es ist vorläufig nicht angängig, zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu unterscheiden. Die Ansicht, dass wir alle Zwischenzusammensetzungen haben, scheint indessen durch die Eigenschaften solcher Lösungen im allgemeinen gestützt zu werden, und durch die regelmässigen Änderungen solcher Eigenschaften, die sich zeigen, wenn wir die Verdünnung der Lösungen ändern.

Sind Hydrate bestimmte chemische Verbindungen?

Die Frage, ob die Hydrate, welches immer ihre Zusammensetzung unter gegebenen Bedingungen sein mag, bestimmte chemische Verbindungen seien, wurde ebenfalls gestellt. Wegen ihrer Unbeständigkeit halten wir es nicht für gerechtfertigt, sie bestimmte chemische Verbindungen zu nennen. Die grosse Unbeständigkeit der Hydrate mit steigender Temperatur, selbst wenn die Temperaturänderungen bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen stattfinden, rechtfertigt es nicht, solche Systeme bestimmte chemische Verbindungen zu nennen.

Als Jones und Basset[1]) ihre Arbeit abgeschlossen hatten, waren ungefähr hundert Verbindungen in ihren Rahmen einbezogen und etwa fünfzehnhundert Lösungen untersucht worden. Es ergab sich, dass alle Resultate, die in den ersten sieben Jahren der Arbeit über

[1]) Amer. Chem. Journ. **34**, 291 (1905).

dieses Problem gefunden worden waren, in vollkommener Übereinstimmung mit der Theorie der Solvate standen.

Anhaltspunkte für die Hydratation aus den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit.

Anhaltspunkte für die Hydratation in wässerigen Lösungen ergaben sich unerwarteterweise aus einer von Jones und West[1]) ausgeführten Arbeit über die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit, wie dies etwas später von Jones[2]) hervorgehoben worden ist. Es ist wohlbekannt, dass die Leitfähigkeit wässeriger Lösungen von Elektrolyten mit steigender Temperatur rasch zunimmt. Dies beruht nicht auf zunehmender Dissociation mit Erhöhung der Temperatur. Im Gegenteil, die Dissociation von Elektrolyten nimmt ab, wenn die Temperatur steigt.

Die grossen positiven Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von Elektrolyten rührt demnach von der erhöhten Geschwindigkeit her, mit der sich die Ionen bei der höhern Temperatur bewegen[2]). Es besteht eine Anzahl von Faktoren, welche die Geschwindigkeit, mit der sich die Ionen durch eine Lösung eines Elektrolyten bewegen, bestimmen. Angenommen, dass die das Ion treibende Kraft konstant ist, so wird die Geschwindigkeit hauptsächlich durch die Viskosität des Mediums, das das Ion durchwandert, und durch die Grösse des Ions bedingt sein. Bei der höhern Temperatur wird die Kraft, die das Ion treibt, grösser, und die Viskosität des Mediums, durch das sich das Ion bewegt, geringer sein. Diese beiden Faktoren werden die Geschwindigkeit, mit der sich das Ion bewegt, erhöhen und infolgedessen auch die Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur steigern.

Unser Zweck hier ist, die Aufmerksamkeit auf einen andern Faktor zu lenken, der die Ionen bei der höhern Temperatur zu rascherer Bewegung veranlasst. Die Masse des Ions nimmt mit steigender Temperatur ab. Dies bezieht sich nicht auf das geladene Atom oder die geladene Gruppe von Atomen, die wir gewöhnlich als Ion bezeichnen, sondern auf diesen geladenen Kern zusammen mit einer grössern oder kleinern Zahl Moleküle Wasser, welche an ihn gebunden sind, und die er bei seiner Bewegung durch das übrige Lösungsmittel mitführen muss.

Dass Ionen hydratisiert sind, ist von Jones und seinen Mitarbeitern unzweifelhaft dargetan worden. Dass diese Hydrate verhältnismässig unbeständige Verbindungen sind, ist ebenfalls gezeigt worden. Je höher

[1]) Amer. Chem. Journ. **34**, 357 (1905).
[2]) Amer. Chem. Journ. **35**, 445 (1906).

die Temperatur ist, desto weniger komplex sind die in Lösung existierenden Hydrate. Dies kann aus einem Beispiel ersehen werden. In einer Lösung von einer gewissen bestimmten Konzentration halten jedes Molekül von Chlorcalcium oder die daraus entstehenden Ionen ungefähr 30 Moleküle Wasser. Aus einer solchen Lösung kann praktisch das ganze Wasser einfach durch Kochen entfernt werden, mit Ausnahme von sechs Molekülen Wasser auf ein Molekül Chlorcalcium, denn diese Anzahl wird durch das Salz als Kristallwasser aus der Lösung mitgenommen. Je höher die Temperatur, desto weniger komplex also das von dem Ion gebildete Hydrat. Je niedriger die Anzahl der Moleküle Wasser, die mit dem Ion verbunden sind, desto kleiner die Masse des Ions und um so kleiner der Widerstand bei der Bewegung durch das Lösungsmittel. Infolgedessen wird sich das Ion schneller bewegen. Diese Schlussfolgerung kann durch experimentelle Ergebnisse geprüft werden. Wenn dieser Faktor der Abnahme der Zusammengesetztheit des von dem Ion gebildeten Hydrats mit steigender Temperatur eine wichtige Rolle bei der Bestimmung des grossen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit spielt, so sollten wir erwarten, zu finden, dass die Ionen mit dem grössten Hydratationsvermögen die grössten Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit besitzen. Man wird leicht sehen, dass dies der Fall ist. Je komplexer das Hydrat, d. h. je grösser die Zahl der mit einem Ion verbundenen Wassermoleküle, um so grösser die Änderung der Zusammengesetztheit des Hydrats mit steigender Temperatur. Wir können diese Schlussfolgerung leicht an den Ergebnissen der experimentellen Arbeiten von Jones und West[1]) prüfen. Vergleichen wir die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit pro Grad Temperatursteigerung einiger Substanzen mit geringem Hydratationsvermögen mit den entsprechenden Koeffizienten für einige Substanzen, die ein viel grösseres Vermögen haben, sich mit Wasser zu verbinden.

Die Volumina, für welche die Vergleiche angestellt werden, bewegen sich zwischen 2 und 1024 und die Temperaturen zwischen 25 und 35°.

Ein Vergleich der Tabellen 1 und 2 wird zeigen, dass die obige Schlussfolgerung durch die Versuchsergebnisse bestätigt wird. Die in Tabelle 1 aufgeführten Stoffe haben sehr geringes Hydratationsvermögen, diejenigen in Tabelle 2 ein viel grösseres. Man wird sich erinnern, dass das Hydratationsvermögen eine Funktion des Kristallwassergehalts ist — je grösser die Anzahl Moleküle Kristallwasser, desto grösser im

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **34**, 357 (1905).

allgemeinen das Hydratationsvermögen des Stoffes. Man sieht, dass die Stoffe in Tabelle 1 wenig oder gar kein Kristallwasser enthalten, während diejenigen in Tabelle 2 mit grossen Mengen Wasser kristallisieren. Der Kristallwassergehalt kann dem Hydratationsvermögen der Substanz grob proportional gesetzt werden.

Die Stoffe der Tabelle 1 haben viel niedrigere Leitfähigkeitskoeffizienten als diejenigen der Tabelle 2, selbst wenn berücksichtigt wird, dass diejenigen der Tabelle 2 ternäre Elektrolyte sind, während wir in Tabelle 1 binäre Elektrolyte vor uns haben.

Tabelle 1.

Stoffe mit geringem Hydratationsvermögen.

	Temperaturkoeffizienten in Leitfähigkeitseinheiten	
	$v = 2$	$v = 1024$
Ammoniumchlorid	2·07	2·94
Ammoniumbromid	2·16	2·86
Kaliumchlorid	2·13	2·84
Kaliumbromid	2·18	2·91
Kaliumjodid	2·09	2·91
Kaliumnitrat	1·86	2·71

Tabelle 2.

Stoffe mit hohem Hydratationsvermögen.

	Temperaturkoeffizienten in Leitfähigkeitseinheiten	
	$v = 2$	$v = 1024$
Calciumchlorid	3·11	5·61
Calciumbromid	3·01	5·20
Strontiumbromid	2·93	5·27
Baryumchlorid	2·86	5·30
Magnesiumchlorid	2·55	4·59
Manganchlorid	2·37	4·86
Mangannitrat	2·24	4·16
Kobaltchlorid	2·54	4·95
Kobaltnitrat	2·48	4·67
Nickelchlorid	2·63	5·04
Nickelnitrat	2·51	4·58
Kupferchlorid	2·15	5·04
Kupfernitrat	2·38	4·88

Eine weitere Tatsache von gleicher Wichtigkeit tritt hervor, wenn man die Resultate in Tabelle 1 untereinander und in ähnlicher Weise diejenigen in Tabelle 2 untereinander vergleicht. Wenn der Leitfähigkeitstemperaturkoeffizient eine Funktion der Abnahme der Zusammen-

gesetztheit des von dem Ion gebildeten Hydrats mit steigender Temperatur ist, so sollten wir erwarten, dass diejenigen Stoffe, die gleiches Hydratationsvermögen besitzen, annähernd die gleichen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit aufweisen werden.

Wenn wir die obigen Tabellen überblicken, werden wir sehen, dass dies zutrifft. Die Stoffe in Tabelle 1 haben nur sehr geringes Hydratationsvermögen, wie dies nach der Tatsache, dass sie alle ohne Wasser kristallisieren, von vornherein zu erwarten ist. Ihre Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit sind alle von der gleichen Grössenordnung und sind in der Tat sehr nahe gleich.

Die Stoffe in Tabelle 2 haben alle sehr grosses Hydratationsvermögen und besitzen alle ein Hydratationsvermögen von derselben Grössenordnung. Dies war zu erwarten, da fast alle von diesen Stoffen mit sechs Molekülen Wasser kristallisieren. Es sind in dieser Tabelle einige Verbindungen, die einer besondern Erläuterung bedürfen. Baryumchlorid kristallisiert mit nur zwei Molekülen Wasser und bildet doch Hydrate, die denen vergleichbar sind, welche von Stoffen mit grösserm Kristallwassergehalt gebildet werden. Es ist daher durchaus in Übereinstimmung mit der obigen Beziehung, dass seinen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit die Grössenordnung zukommt, die sie in obiger Tabelle haben.

Manganchlorid kristallisiert mit nur vier Molekülen Wasser, aber die Untersuchungen von Jones und Bassett[1]) zeigen, dass es ungefähr ebenso komplexe Hydrate bildet, wie die andern Salze der Tabelle 2. Seine Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit sind von der gleichen Grössenordnung wie diejenigen der andern Stoffe dieser Tabelle.

Von den in Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen ist das Kupferchlorid diejenige, welche anscheinend die ausgesprochenste Ausnahme zu der von uns jetzt betrachteten Beziehung bildet. Dieses Salz kristallisiert mit nur zwei Molekülen Wasser und besitzt trotzdem einen Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit, der fast so gross ist wie derjenige der Salze mit sechs Molekülen Kristallwasser. Es könnte geschlossen werden, dass dieses Salz ein viel geringeres Hydratationsvermögen besitzt als die andern in Tabelle 2. Die Versuche von Jones und Bassett[2]) zeigen, dass dies nicht der Fall ist. Kupferchlorid hat ein grosses Hydratationsvermögen, in Wirklichkeit ein viel grösseres, als man nach der Menge Wasser, mit dem es kristallisiert, erwarten würde.

[1]) Amer. Chem. Journ. **33**, 562 (1905).
[2]) Amer. Chem. Journ. **33**, 577 (1905).

Sein Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit ist daher nicht überraschend gross.

Ein dritter Punkt, der durch die Resultate in den obigen Tabellen zum Ausdruck gebracht wird, ist der folgende: Bei der höhern Verdünnung ist der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit für einen gegebenen Stoff grösser als bei der niedrigern Verdünnung. Dass dies eine allgemeine Beziehung ist, wird man aus einer Durchsicht der Arbeit von Jones und West[1]) ersehen. Dies erklärt sich in sehr befriedigender Weise auf Grund des hier gemachten Vorschlags. Der Wassergehalt des Hydrats bei der höhern Verdünnung ist grösser als bei der niedrigern Verdünnung, wie dies durch die Versuche von Jones und seinen Mitarbeitern[2]) über die Zusammensetzung der von verschiedenen Stoffen bei verschiedenen Verdünnungen gebildeten Hydrate gezeigt wird.

Da das Hydrat bei der höhern Verdünnung komplexer ist, wird die Änderung der Zusammensetzung des Hydrats mit Änderung der Temperatur bei der höhern Verdünnung grösser sein, und infolgedessen wird der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit um so grösser, je verdünnter die Lösung.

Die drei hier festgestellten Punkte sind:

1. Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit wässeriger Lösungen von Elektrolyten sind um so grösser, je grösser das Hydratationsvermögen des Elektrolyten ist.

2. Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit wässeriger Lösungen von Elektrolyten sind für diejenigen Stoffe, die annähernd das gleiche Hydratationsvermögen besitzen, von annähernd gleicher Grössenordnung.

3. Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit für eine gegebene Substanz nehmen mit der Verdünnung der Lösung zu, und diese Zunahme ist am grössten für die Stoffe mit grossem Hydratationsvermögen.

Alle drei dieser Schlussfolgerungen sind notwendige Folgen der Annahme, dass die grosse Änderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur zum Teil auf der abnehmenden Zusammengesetztheit der um die Ionen gebildeten Hydrate mit ansteigender Temperatur beruht. Da diese Schlussfolgerungen alle durch die Ergebnisse des Versuchs bestätigt werden, müssen wir zugeben, dass die Annahmen, die zu ihnen geführt haben, ein gewichtiges Element von Wahrheit enthalten.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **34**, 357 (1905).

[2]) Amer. Chem. Journ. **33**, 534 (1905); **34**, 290 (1905).

Es ist mehr als wahrscheinlich, dass der abnehmende Wassergehalt der Hydrate mit zunehmender Temperatur einen sehr wichtigen Faktor für die Bedingung der grossen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit, insbesondere derjenigen Substanzen, denen ein grosses Hydratationsvermögen zukommt, darstellen.

Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit einer viel grössern Anzahl von Stoffen sind später von Jones und Jacobson[1]) bestimmt worden, und es wurden dabei Resultate erhalten, welche sämtliche der obigen Schlussfolgerungen bestätigten.

Es erhob sich dann die Frage, ob die Beziehungen, die sich zwischen 0 und 35° als gültig erwiesen, auch für die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit bei höhern Temperaturen gelten würden. Die im vorigen Jahr ausgeführten Untersuchungen von Clover und Jones[2]) zeigen, dass dies der Fall ist. Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit für eine ziemlich grosse Zahl von Verbindungen wurden zwischen 35 und 60° und in einigen Fällen sogar bis zu 80° hinauf, bestimmt, mit dem Ergebnis, dass die obigen Beziehungen im höhern Temperaturbereich ebenso gut Gültigkeit hatten, wie im niedrigen.

Berücksichtigen wir alle diese Tatsachen, und sehen wir, wie gut die Folgerungen aus der Theorie der Solvation durch die Versuchsergebnisse bestätigt werden, nicht nur bei den niedrigen, sondern auch bei den höhern Temperaturen, so sind wir geneigt, dies als deutlichen Hinweis auf die allgemeine Richtigkeit der Theorie der Solvation in Lösung zu betrachten.

Weitere Versuche in nichtwässerigen Lösungsmitteln.

Es erschienen zu dieser Zeit weitere Anhaltspunkte über die Fähigkeit der gelösten Stoffe, sich mit andern Lösungsmitteln als Wasser zu verbinden, erwünscht. Jones und Mc Master[3]) untersuchten Lithiumchlorid, -bromid und -nitrat im Methyl- und Äthylalkohol und Calciumnitrat in Äthylalkohol nach der Siedepunktsmethode.

Die molekulare Erhöhung der Siedepunkte der Alkohole ging, wie die molekulare Erniedrigung des Gefrierpunktes des Wassers, durch ein ausgesprochenes Minimum. Die molekulare Erhöhung des Siedepunktes bei Methylalkohol betrug in den konzentriertern Lösungen nahezu das Doppelte der Siedepunktskonstante für dieses Lösungsmittel, und die Dissociation in solchen Lösungen war nicht sehr bedeutend.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **40,** 355 (1908).

[2]) Amer. Chem. Journ. **43,** 187 (1910).

[3]) Carnegie Publication Nr. **80,** (1907).

Diese Resultate deuteten auf „Alkoholation" in den Alkoholen, geradeso wie die Gefrierpunktserniedrigungen auf Hydratation im Wasser gedeutet hatten. Ein Teil des Alkohols ist mit der gelösten Substanz in der Gestalt von Alkoholaten verbunden und ist so, soweit er als Lösungsmittel in Betracht kommt, der Wirksamkeit entzogen.

Arbeiten mit Lösungsmittelgemischen.

Die Untersuchungen von Jones und seinen Mitarbeitern Lindsay, Carroll, Bassett, Bingham, Rouiller, Mc Master, Veazey, Mahin, Schmidt und Guy[1]) über den Zustand gelöster Stoffe in gemischten Lösungsmitteln haben zu Resultaten geführt, die sich auf die Theorie der Solvation beziehen. Diese Arbeit umfasst die Lösungsmittel Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton und Gemische jeder dieser Lösungsmittel mit allen andern. Eine grosse Anzahl von Salzen ist in den reinen und auch in den gemischten Lösungsmitteln untersucht worden.

Die Leitfähigkeit eines Salzes, wie Jodkalium in Gemischen von Wasser und Methylalkohol z. B. ging bei einem besondern Gemisch der beiden Lösungsmittel durch ein ausgesprochenes Minimum. Das Auftreten dieses Minimums wurde in befriedigender Weise durch die Tatsachen erklärt, welche Jones und Murray[2]) in ihrer Arbeit über den Einfluss eines associierten Lösungsmittels auf die Association eines andern associierten Lösungsmittels, mit dem es gemischt wurde, zutage gefördert haben. Es ist von ihnen gezeigt worden, dass, wenn zwei associierte Lösungsmittel wie Wasser und Essigsäure oder Ameisensäure miteinander vermischt werden, jedes die Association des andern vermindert.

Diese Schlussfolgerung wird für zwei solche associierte Lösungsmittel gelten, wie Wasser und Methylalkohol. Da von zwei solchen Lösungsmitteln jedes die Association des andern vermindert, so wird jedes die dissociierende Kraft des andern vermindern, und infolgedessen kann ein Gemisch zweier solcher Lösungsmittel im richtigen Verhältnis leicht eine geringere dissociierende Kraft besitzen, als die beiden Lösungsmittel für sich allein.

Ein in Gemischen von zwei associierten Lösungsmitteln gelöster Stoff wird in jenem besondern Gemisch ein Minimum der Leitfähigkeit zeigen, in dem jedes Lösungsmittel die Association des andern am stärksten erniedrigt, oder in dem wenigstens die Summe der beiden Wirkungen am grössten ist.

---

[1]) Carnegie Publication Nr. **80** (1907).

[2]) Amer. Chem. Journ. **30,** 193 (1903).

Als aber Aceton als eines der Lösungsmittel benutzt wurde, trat dieses Minimum nicht auf, sondern es zeigte sich im Gegenteil ein ausgesprochenes Maximum in der Leitfähigkeitskurve, besonders, wenn das gelöste Salz Lithiumnitrat oder Calciumnitrat war, und als Lösungsmittel ein Gemisch von Aceton mit Methyl- oder Äthylalkohol verwendet wurde.

Es wurde gezeigt[1]), dass dieses Maximum theoretisch von einer von zwei Ursachen herrühren kann; entweder von einer Erhöhung der Dissociation, wodurch die Anzahl der vorhandenen Ionen vermehrt würde, oder von einer Verminderung der Grösse der Ionensphären, wodurch die Bewegung der Ionen beschleunigt würde. Der eine dieser möglichen Faktoren konnte leicht ausgeschieden werden. Die direkten Messungen der Dissociation in Gemischen der oben genannten Lösungsmittel zeigten, dass solche Gemische nicht in höherm Masse dissociieren als sich aus der dissociierenden Kraft der Einzellösungsmittel berechnet. Nachdem dieser Faktor ausgeschieden worden ist, müssen wir schliessen, dass das oben erwähnte Leitfähigkeitsmaximum durch eine Änderung des Solvationsgrades der Ionen hervorgerufen wird.

„Bei der Behandlung der Leitfähigkeit in reinen Lösungsmitteln und in Gemischen derselben miteinander müssen wir die Grösse der die Ionen umgebenden Sphären der Lösungsmittel und etwaige Änderungen der Grösse dieser Spähren in verschiedenen Gemischen dieser Lösungsmittel in Betracht ziehen.

Jede Änderung der Grösse dieser Sphären wird eine Änderung der wirksamen Masse des Ions und infolgedessen eine Änderung der Geschwindigkeit, mit der es sich bewegt, bewirken.

Die Grösse der Ionensphären ist ein wichtiger, die Leitfähigkeit bestimmender Faktor, und Änderungen in der Grösse dieser Sphären in verschiedenen Gemischen der Lösungsmittel sind der wichtigste Faktor für die Hervorbringung des Maximums in der Leitfähigkeitskurve."

Die Beziehung der Solvation zu den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit in nichtwässerigen und in gemischten Lösungsmitteln ist ebenso wichtig wie die Beziehung der Hydratation zu den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit in wässerigen Lösungen. Bei den nichtwässerigen Lösungsmitteln zeigt sich indessen eine neue Erscheinung, d. s. die negativen Temperaturkoeffizienten.

Eine befriedigende Erklärung hierfür ist indessen gegeben worden.

[1]) Carnegie Publication Nr. **80** (1907).

Dissociation, gemessen durch die Gefrierpunktserniedrigung und durch die Leitfähigkeit.

Jones und Pearce[1]) haben ein Problem untersucht, das durch die Hydrattheorie nahegelegt wurde. Sie massen die Dissociation von Elektrolyten sowohl nach der Leitfähigkeits-, wie nach der Gefrierpunktsmethode und verglichen die nach beiden Methoden erhaltenen Resultate.

Der Hydrattheorie nach sollte die nach der Gefrierpunktsmethode gemessene Dissociation grösser sein, als die nach der Leitfähigkeitsmethode gemessene, und zwar aus den folgenden Gründen. Wenn ein Teil des vorhandenen Wassers nicht als Lösungsmittel wirkt, sondern mit den Ionen des Elektrolyten verbunden ist, so wird das die Gefrierpunktserniedrigung in nahezu proportionalem Betrage beeinflussen, da innerhalb kleiner Konzentrationsbereiche die Gefrierpunktserniedrigung eine lineare Funktion der Konzentration ist.

Die Hydratation der Ionen wird auch die Leitfähigkeit beeinflussen. Je grösser die Hydratation, desto grösser wird auch die Masse des Ions sein, und infolgedessen wird auch für eine konstante treibende Kraft die Bewegung des Ions um so langsamer sein. Während die Leitfähigkeitsmethode daher nicht die wahre Dissociation des Elektrolyten angeben wird, wird sie nicht in linearer Weise, sondern in viel geringerm Masse von der Hydratation beeinflusst werden. Die durch die Gefrierpunktserniedrigung gemessene Dissociation muss daher grösser sein als die nach der Leitfähigkeitsmethode gemessene.

Die Arbeit von Pearce umfasste Calciumchlorid, Strontiumchlorid, Magnesiumchlorid, Baryumchlorid, Calciumnitrat. Strontiumnitrat, Magnesiumnitrat, Baryumnitrat, Kobaltchlorid, Kobaltnitrat, Kupferchlorid, Kupfernitrat, Nickelnitrat, Aluminiumchlorid, Natriumbromid, Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure.

Demnach sind 15 Salze und drei starke Säuren in das Bereich dieser Untersuchung gezogen worden, und die erhaltenen Resultate sind durchaus mit dem, was man nach der Hydrattheorie voraussagen würde, im Einklang. „Da die Hydratation des Ions mit zunehmender Verdünnung zunimmt, ist das Volumen und die Masse des Ionenkomplexes um so grösser, je verdünnter die Lösung; und daher wird auch der Widerstand, den das Ion bei der Bewegung durch das Lösungsmittel zu überwinden hat, um so grösser sein. Da dies der Fall ist, wird die nach der Leitfähigkeitsmethode gemessene Dissociation ge-

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **38**, 683 (1907).

ringer sein, als die richtige Dissociation, und die Anomalie der gemessenen Dissociation wird mit steigender Verdünnung zunehmen.

Wenn wir die Werte für die Dissociation α, die einerseits nach der Leitfähigkeitsmethode und anderseits nach der Gefrierpunktsmethode erhalten worden sind, vergleichen, werden wir sehen, dass bei jedem untersuchten Salz, ohne Ausnahme, die aus der Gefrierpunktserniedrigung berechnete Dissociation höher ist, als die aus den Leitfähigkeitsmessungen berechnete."

Ein weiterer Punkt von Interesse und vielleicht von Wichtigkeit ergab sich als Resultat der Pearceschen Arbeit.

Da gezeigt worden war, dass die Ionen so grosses Hydratationsvermögen besitzen, erhebt sich die Frage, ob dem Kation oder dem Anion das grössere Hydratationsvermögen zukommt. Eine sorgfältige Prüfung sämtlicher erhaltenen Resultate, wobei die Salze mit einem gemeinsamen Kation und diejenigen mit einem gemeinsamen Anion verglichen wurden, macht es äusserst wahrscheinlich, dass das Hydratationsvermögen in erster Linie eine Funktion des Kations ist.

Auch eine Beziehung zwischen den Atomvolumina und dem Hydratationsvermögen wurde beobachtet. Ein Blick auf die wohlbekannte Kurve der Atomvolumina zeigt, dass Kalium, Rubidium und Cäsium die grössten Atomvolumina besitzen, da diese Elemente die höchsten Maxima in der Kurve einnehmen. Salze dieser Elemente kristallisieren aus wässeriger Lösung gewöhnlich ohne Kristallwasser, und von Salzen dieser Elemente ist durch das direkte Experiment gezeigt worden, dass sie sehr geringes Hydratationsvermögen besitzen, wenn sie sich in wässeriger Lösung befinden. Lithium und Natrium nehmen auch Maxima in der Atomvolumkurve ein, haben aber viel kleinere Atomvolumina als die drei oben genannten Elemente. Einige Salze von Lithium und Natrium kristallisieren mit zwei und drei Molekülen Wasser.

Die Elemente Kobalt, Nickel, Kupfer, Mangan, Eisen und Chrom entfallen auf das dritte Minimum der Atomvolumkurve. Die Salze aller dieser Metalle kristallisieren mit grossen Mengen Wasser, und sie alle zeigen in Lösung grosses Hydratationsvermögen. Aluminium mit ungefähr der Hälfte des Atomgewichts des Eisens hat ein etwas grösseres Atomvolumen. Es liegt im zweiten Minimum auf der Atomvolumkurve. Seine Salze zeigen grosses Hydratationsvermögen und kristallisieren aus Lösung mit sechs bis acht Molekülen Wasser.

Wenden wir uns jetzt den Metallen der Gruppe der alkalischen Erden zu, so finden wir, dass Baryum das grösste Atomvolumen hat, und Chlorbaryum kristallisiert mit zwei Molekülen Wasser, während

die Chloride von Calcium, Strontium und Magnesium mit je sechs Molekülen Wasser kristallisieren. Die Atomvolumina von Magnesium, Calcium und Strontium sind niedriger als das Atomvolumen des Baryums. Das Magnesiumkation hat das niedrigste Atomvolumen von allen Elementen dieser Gruppe und hat das grösste Hydratationsvermögen. Calcium hat ein geringeres Atomvolumen als Strontium und hat ein grösseres Hydratationsvermögen. Strontium hat ein grösseres Atomvolumen als Calcium und ein geringeres Hydratationsvermögen.

Die oben beschriebenen Beziehungen scheinen genügend allgemein zu sein, um die Folgerung zu rechtfertigen, dass der Kristallwassergehalt in einer Anzahl von Fällen mit den Atomvolumina eng verknüpft ist — je kleiner die Atomvolumina, desto grösser die Kristallwassermengen. Wir haben gesehen, dass eine sehr enge Beziehung zwischen Kristallwassergehalt und Hydratationsvermögen besteht. Es muss daher ein Zusammenhang zwischen der Grösse der Atomvolumina der Kationen und dem Hydratationsvermögen der Salze vorhanden sein und die Beziehung, die durch Tatsachen, wie die oben beschriebenen, nahegelegt wird, ist, dass das Hydratationsvermögen eine inverse Funktion des Atomvolumens ist.

Es erhebt sich dann die Frage: Weshalb haben Ionen mit kleinen Atomvolumina eine grössere Fähigkeit, sich mit Wasser zu verbinden, als Ionen mit grössern Atomvolumina? Dies steht wahrscheinlich in irgend einem Zusammenhang mit der elektrischen Dichte der Ladung auf den Ionen — je kleiner das Atomvolumen, desto grösser wird die Dichte der Ladung sein. Der Einfluss der Hydratation auf die Geschwindigkeiten der Ionen ist ebenfalls von Jones und Pearce hervorgehoben worden. Die Geschwindigkeiten der Ionen sind eine Funktion ihrer Masse und vielleicht ihrer Volumina. Wäre keine Hydratation der Ionen vorhanden, so sollten wir deshalb erwarten, dass die Ionen mit der geringsten Masse und den geringsten Atomvolumina unter einer konstanten treibenden Kraft die grössten Geschwindigkeiten besitzen sollten.

Wir finden, dass, mit Ausnahme von Wasserstoff und Hydroxyl, die Elemente mit den grössten Atomvolumina—Kalium, Rubidium und Cäsium, sich mit den grössten Geschwindigkeiten bewegen, während die Ionen der Eisen- und der Kupfergruppe, mit etwas grössern Massen, aber mit sehr kleinen Atomvolumina, geringe Wanderungsgeschwindigkeiten besitzen.

Wir haben eben gesehen, dass den Kationen mit den kleinsten Atomvolumina das grösste Hydratationsvermögen zukommt. Die er-

höhte Masse dieser Ionen, infolge der Hydrate, die sie mit sich führen, veranlasst sie daher, sich langsamer zu bewegen als Ionen mit viel grössern Atomvolumina. Die Existenz von Hydraten erklärt demnach den scheinbaren Mangel jedweder Beziehung zwischen Ionengeschwindigkeiten und der Masse und Grösse der Ionen. Wenn wir die Hydratation in Betracht ziehen, verschwindet die scheinbare Diskrepanz.

Wirkung eines Salzes mit Hydratationsvermögen auf ein anderes Salz in der gleichen Lösung.

Jones und Stine untersuchten die Wirkung eines Salzes mit Hydratationsvermögen auf die Hydratation eines andern, in der gleichen Lösung befindlichen Salzes. Die Salzpaare, mit denen sie arbeiteten, sind: Calciumchlorid und Kaliumchlorid, Calciumchlorid und Magnesiumchlorid, Calciumchlorid und Strontiumchlorid, Magnesiumnitrat und Strontiumnitrat, Magnesiumnitrat und Calciumnitrat, Aluminiumchlorid und Ferrichlorid, Calciumnitrat und Calciumchlorid, Natriumbromid und Lithiumbromid, und schliesslich Kaliumchlorid und Ammoniumchlorid, die praktisch kein Hydratationsvermögen besitzen.

Das Problem zerfiel in die Berechnung der annähernden Zusammensetzung der Hydrate, die von beiden in der Lösung vorhandenen Stoffen gebildet werden, und war, wie man auf einen Blick erkennt, eine schwierige Aufgabe. In der Tat steigerten sich die Schwierigkeiten, die bei der Berechnung der annähernden Zusammensetzung der von einer einzelnen Substanz in Gegenwart von Wasser gebildeten Hydrate auftreten, auf das Vielfache, wenn zwei Stoffe anwesend waren.

Durch möglichst weitgehende Berücksichtigung aller in Betracht kommenden Faktoren — und es sind deren viele — waren wir indessen in der Lage, recht viel Licht auf das Problem zu werfen. Die Einwirkung eines Salzes mit einem gemeinsamen Ion auf die Leitfähigeines zweiten Salzes wurde gemäss dem Massenwirkungsgesetz bemessen. Es wurde die Formel für die Berechnung der von der Hydratation herrührenden Gefrierpunktserniedrigung, wenn nur ein Salz Hydratationsvermögen besitzt, und ähnlich die entsprechende Formel, wenn beide Salze Hydrate bilden, ausgearbeitet.

Man wird erkennen, dass wir in den oben ausgewählten Salzpaaren, eine grosse Mannigfaltigkeit von Bedingungen dargestellt finden. Die beiden ersten haben ein gemeinsames Anion, und nur eines hat ein merkliches Hydratationsvermögen. Ferner ist das eine Salz ein binärer, das andere ein ternärer Elektrolyt. Die nächsten vier Paare sind ternäre Elektrolyte mit einem gemeinsamen Anion, und beide Salze eines jeden

Paares haben grosses Hydratationsvermögen. Die nächsten beiden sind quaternäre Elektrolyte mit einem gemeinsamen Anion, und beide besitzen grosses Hydratationsvermögen. Die nächsten beiden haben ein gemeinsames Kation. Das vorletzte Paar hat ein gemeinsames Anion und beide Salze zeigen beträchtliches Hydratationsvermögen, während das letzte Paar ein gemeinsames Kation hat, und keines der Salze ein merkliches Hydratationsvermögen besitzt.

Es wurde gefunden, dass beim Vermischen zweier hydratisierter Salze jedes das andere bis zu einem gewissen Grade dehydratisiert, und dass der Umfang dieser Einwirkung durch das Massenwirkungsgesetz geregelt wird, was nur dann der Fall sein konnte, wenn die berechnete Zusammensetzung der Hydrate annähernd richtig ist.

Es wurde ferner gezeigt, dass die Ionen und Moleküle sehr verschiedenes Hydratationsvermögen besitzen, und dass, während im allgemeinen die Ionen mehr Fähigkeit zur Hydratbildung haben, in einigen besondern Fällen die Moleküle befähigter sind, sich mit Wasser zu verbinden, als die Ionen.

Einige interessante Ergebnisse wurden mit dem Elektrolytenpaar Kaliumchlorid-Ammoniumchlorid, die beide nur geringes Hydratationsvermögen besitzen, erhalten. Wenn zwei Salze mit einem gemeinsamen Ion vermischt werden, so drängt jedes die Leitfähigkeit des andern zurück, und es ist angenommen worden, dass dies fast gänzlich daher rührt, dass jedes die Dissociation des andern vermindert. Wenn dies die einzige Erklärung wäre, so sollten wir den grössten Einfluss auf die Leitfähigkeit unter den Bedingungen haben, unter denen die betreffenden Salze am stärksten dissociiert sind.

Da z. B. die Dissociation bei 0° grösser ist, als bei 25°, sollte die Wirkung auf die Leitfähigkeit bei der ersten Temperatur grösser sein als bei der letztern.

Die Tatsachen liegen gerade umgekehrt[1]). Es findet eine sehr geringfügige Zurückdrängung der Leitfähigkeit bei 0°, und eine beträchtliche Wirkung bei 12° statt, und bei 25° tritt ein sehr ausgesprochener Unterschied zwischen der Leitfähigkeit des Salzgemisches und der Summe der Einzelleitfähigkeiten auf.

Es ist demnach klar, dass die Unterdrückung der Ionisation nicht der einzige hier zu berücksichtigende Faktor ist. Dies gilt besonders deshalb, weil eine Anzahl der oben erwähnten Lösungen praktisch isohydrisch sind.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **39**, 399 (1908).

Die andern in Betracht zu ziehenden Faktoren sind:

1. Die Änderung der Viskosität der Lösung beim Vermischen der beiden Salze.

2. Die Änderung der Grösse und Masse der Ionensphären infolge der Änderung der Hydratation beim Vermischen der beiden Salze.

„So ist die Wirkung eines Salzes auf ein anderes, in der gleichen Lösung befindliches nicht so einfach, wie angenommen wurde, sondern sie umfasst die Betätigung mehrerer Faktoren, die in Betracht gezogen werden müssen."

Die Absorptionsspektra von Lösungen.

Es schien, dass ein systematisches Studium der Absorptionsspektren von Lösungen wahrscheinlich Licht auf die Natur der Dinge in Lösungen werfen würde. Damit ein Stoff in Lösung bestimmte Wellenlängen des Lichts aufhält, muss etwas in der Lösung sein, dass durch diese Wellenlängen in Resonanz versetzt werden kann. Der gelöste Stoff muss „Absorbenten" liefern, die mit jenen Wellenlängen, die durch die Lösung aufgehalten werden, in Resonanz schwingen können. Dass dies zutrifft, wird durch die Überlegung eines Augenblicks klar werden. Lichtwellen sind Schwingungen im Äther. Um irgendwelche dieser Wellen aufzuhalten oder zu absorbieren, wie wir sagen, muss ihre Energie auf irgend eine Weise verausgabt werden. Die einzige Weise, auf welche diese Energie in Lösungen verausgabt werden kann, besteht darin, dass die Wellenlängen, die absorbiert werden, etwas in Schwingungen versetzen, und sie können nur diejenigen Dinge zum Schwingen bringen, die mit ihrer eigenen Periode schwingen — die mit den Lichtwellen in Resonanz stehen. Absorption von Licht durch Lösungen bedeutet demnach Resonanz.

Ein genügend eingehendes Studium der Absorptionsspektra von Lösungen sollte uns daher eine Vorstellung darüber geben, welches die Natur der in den Lösungen vorhandenen „Absorbenten" ist; mit andern Worten, eine Vorstellung von dem, was in den Lösungen vorliegt.

Von diesem Gedanken geleitet, sind jetzt die Absorptionsspektra von ungefähr fünftausend Lösungen photographiert worden, und es sind, wie man sehen wird, nicht wenige Hinweise auf das, was in diesen Lösungen besteht, erhalten worden.

Vor dem Eingehen auf die erhaltenen Resultate sollen einige Worte über die beim Studium der Absorptionsspektra von Lösungen benutzte Methode eingeschaltet werden.

Apparat.

Der benutzte Apparat ist in Fig. 1 dargestellt. Sie zeigt das verwendete Spektroskop in $^1/_{15}$ der natürlichen Grösse. Licht von dem Nernststift N wurde durch den konkaven Metallspiegel R auf den Spalt S konzentriert, von wo aus es zu dem Rolandschen Konkavgitter G weiterging. Von letzterm wurde ein Teil des Lichtes in die Richtung des photographischen Films F gebeugt. Da das Gitter konkav war, bedurfte es keiner Linsen oder weiterer Spiegel. Die Mikrometerschraube M gab die Entfernung der Spaltbacken an.

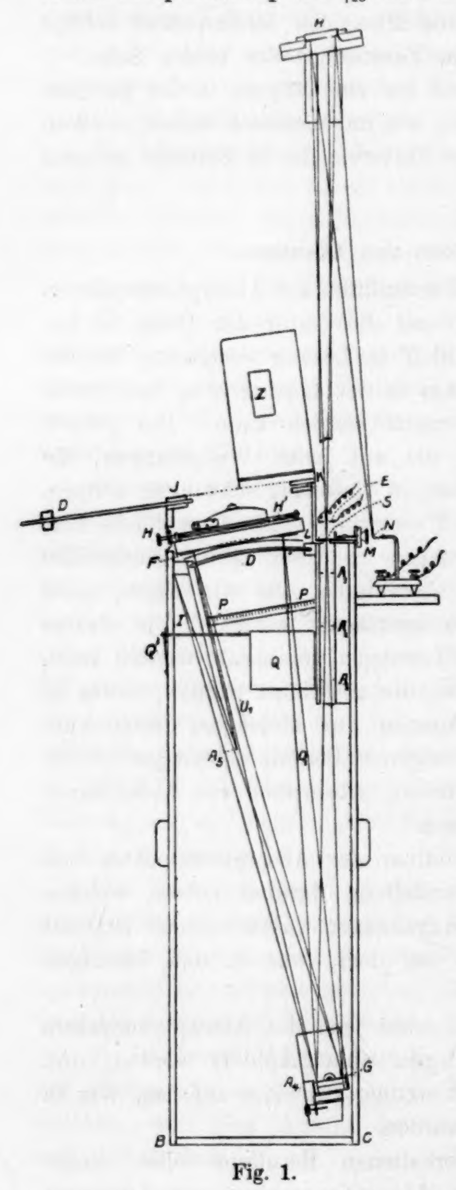
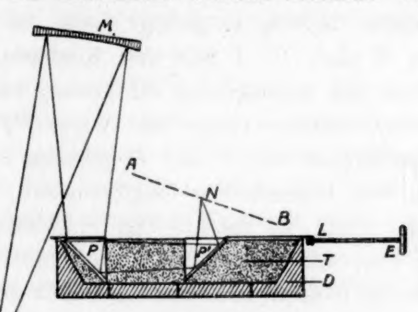


Fig. 1.

Q und Q_1 sind Schirmsysteme. Wenn Q senkrecht stand, konnte das Licht ungehindert vom Gitter nach dem Schirm gehen. Wenn Q horizontal stand, konnte nur ultraviolettes Licht von Wellenlängen unterhalb 0·4 μ den Film erreichen. Durch Verschieben horizontaler, undurchsichtiger Schirme verschiedener Weite längs der horizontalen Plattform PP war es möglich, jedes beliebige Gebiet von Wellenlängen, oder deren mehrere, auszusondern. L ist der Durchschnitt durch einen dünnen, schwarzen Metallschirm, der parallel zum Spalt und zu den Linien des Gitters verschoben werden kann. Mittels einer Anzahl rechtwinkliger Blenden und Öffnungen konnten verschieden breite Streifen der Films dem Licht von dem Gitter ausgesetzt werden. H und H_1 sind ein Zahnradsystem, mittels dessen nicht exponierte Stellen der Films sukzessive einer beliebigen gewählten Öffnung im ver-

schiebbaren Schirm L gegenübergestellt werden konnten. D und D' sind zwei von den vier Türen, die in das Innere des Spektrographen führten.

Mehrere mattschwarze Diaphragmen und Schirme (A_1, A_2, A_3 usw.) schützten den photographischen Film vor dem nicht brauchbaren Licht, welches von dem mittlern Bild und von allen Spektra mit Ausnahme des gewünschten kam. U_1 und O_1 geben die äussersten Strahlen des Spektrums erster Ordnung an, die untersucht werden konnten. Das Spektroskop war innen und aussen mattschwarz und überall, wo notwendig, mit gefaltetem Sammet ausgestattet. Eine Anzahl Formen von Zellen sind für diese Arbeit konstruiert und benutzt worden. Ohne sie im einzelnen zu beschreiben, genüge es, zu bemerken, dass sie mit Quarzfenstern versehen waren, so dass sie das Ultraviolett durchliessen.



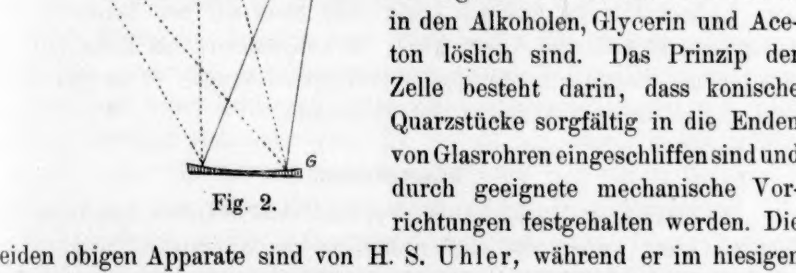


Fig. 2.

Die zu den nichtwässerigen Lösungen[1]) benutzte Zelle war ohne Benutzung von Kitt zusammengesetzt, da so gut wie alle vorhandenen Kitte in den Alkoholen, Glycerin und Aceton löslich sind. Das Prinzip der Zelle besteht darin, dass konische Quarzstücke sorgfältig in die Enden von Glasrohren eingeschliffen sind und durch geeignete mechanische Vorrichtungen festgehalten werden. Die beiden obigen Apparate sind von H. S. Uhler, während er im hiesigen Laboratorium über dieses Problem arbeitete, ausgedacht worden.

Der folgende Apparat, der es uns ermöglichte, in überaus befriedigender Weise über den Einfluss der Temperatur auf die Absorptionsspektra wässeriger Lösungen zu arbeiten, wurde von meinem frühern Assistenten, Dr. J. A. Anderson, während er über dieses Problem arbeitete, erfunden. Dieser Apparat ist in Fig. 2 dargestellt.

[1]) Carnegie Institution of Washington, Monographie **60**, 242. Amer. Chem. Journ. **37**, 246 (1907).

Die Durchschnittsansicht (Fig. 2) wird die experimentelle Anordnung des Apparats deutlicher machen. *N* ist eine Nernstlampe, welche so angeordnet ist, dass sie längs des Stabes *AB* verschoben werden kann. *P* und *P'* sind Quarzprismen, welche durch einen Deckel *L* gehalten werden. Das Prisma *P* ist fest, während das Prisma *P'* mittels des Wagens *E* hin und her durch den Trog *T* bewegt werden kann, welch letzterer die Lösung, deren Absorptionsspektrum untersucht wird, enthält. *AB* ist so geneigt, dass die optische Länge des Lichtstrahls von *N* nach *P'*, *P* und dem Konkavspiegel *M* konstant bleibt, welches immer die Ausdehnung der Lösung zwischen *P* und *P'* sein mag. Die grösste benutzte Länge des Weges *PP'* betrug 200 mm. Die Hypothenusenflächen von *P* und *P'* grenzen an Luftschichten. Dieselben werden von Glasscheiben eingeschlossen, die mit den Quarzprismen verkittet sind. Es machte viel Schwierigkeiten, einen Kitt ausfindig zu machen, der bei den höhern Temperaturen an den polierten Quarzprismen haftete. Erhitzter Kautschuk erwies sich für wässerige Lösungen als äusserst brauchbar. Der Messingkasten *D* hält den Trog *T*. *D* wurde mit Öl gefüllt und in ein Wasserbad gesetzt, dessen Temperatur zwischen 0 und 90° variiert werden konnte. Der Weg des Lichtstrahls geht dann von dem Nernststift *N* oder dem Funken, zu dem Quarzprisma *P'*. Das Licht wird von der an eine Luftschicht grenzenden Hypothenusenfläche dieses Prismas durch die Lösung hindurch nach *P* zu total reflektiert. Die Hypotenusenfläche des Prismas *P* grenzt ebenfalls an eine Luftschicht, so dass das Licht nach oben auf den konkaven Metallspiegel *M* total reflektiert wird. *M* konzentriert das Licht auf den Spalt eines Rohlandschen Konkavgitterspektroskops. *G* ist das Gitter und *C* die Brennpunktskurve des Spektrums.

Lichtquellen.

Die befriedigendste Lichtquelle für das Gebiet zwischen dem äussersten Rot und dem Anfang des Ultravioletts ist der Nernststift. Seine Wirksamkeit im Ultraviolett nimmt mit der Wellenlänge rasch ab und hört praktisch bei λ 3200 auf.

Der von Jones und Uhler benutzte Kadmium-Zinkfunke ist eine ziemlich befriedigende Lichtquelle im Ultraviolett, da sie besonders stark im äussersten Ultraviolett ist. Sie hat aber den Nachteil, eine beschränkte Anzahl sehr starker Linien auf einem ziemlich schwachen, kontinuierlichen Untergrund zu besitzen.

Es wurde gehofft, ein Funkenspektrum mit einer sehr grossen Anzahl von Linien im Ultraviolett, aber ohne dass einzelne Linien eine

grosse Intensität besassen, zu finden. Es ergab sich, dass Wolfram, Molybdän und Uran alle diese Bedingung erfüllen, und die folgenden Elektroden wurden von Jones und Anderson benutzt[1]).

Kohlenstücke von geeigneter Grösse wurden in einer Bunsenflamme auf Rotglut erhitzt und in eine konzentrierte Lösung von Ammoniummolybdat getaucht. Sie wurden nochmals erhitzt und nochmals eingetaucht.

Diese Elektroden wurden jetzt erhitzt und zwei- oder dreimal in eine konzentrierte Lösung von Urannitrat getaucht.

Das Uranspektrum ist bei der verwendeten Dispersion fast kontinuierlich, aber seine Intensität fällt sehr rasch von λ 3000 an nach dem Ultraviolett zu. Das Molybdänspektrum, obgleich nicht annähernd so kontinuierlich, ist viel reicher im Ultraviolett, da es ganz stark bis λ 2300 ist. Dadurch, dass wir sowohl Uran wie Molybdän gegenwärtig hatten, erhielten wir eine fast ideale Lichtquelle im Ultraviolett.

Eine grosse X-Strahlenspule erzeugte den Funken zwischen den Elektroden.

Films.

Die photographischen Films wurden von Wrattan und Wainwright in Croydon, England, geliefert. Die in dem ersten Teil der Arbeit benutzten waren empfindlich von λ 20 bis λ 75. Die Firma liefert uns jetzt ausgezeichnete Films, die von λ 20 bis λ 80 empfindlich sind.

Der jetzt im Gebrauch befindliche Apparat.

Eine Form des Apparats zum Studium der Absorptionsspektra von wässerigen Lösungen bei Temperaturen zwischen dem Siedepunkt des Wassers und seiner kritischen Temperatur ist ausgedacht worden, und derselbe bewährt sich sehr gut. Er besteht aus einem dickwandigen Stahlrohr, das für die Flüssigkeitsausdehnung mit einem Seitenrohr versehen ist. Das ganze Rohr ist inwendig mit Gold überzogen. Die Enden des Rohrs sind mit Quarzfenstern verschlossen. Dieser Apparat arbeitet auch sehr gut mit nichtwässerigen Lösungen bei Temperaturen zwischen Zimmertemperatur und der kritischen Temperatur des Lösungsmittels. Der oben beschriebene, offene Apparat für höhere Temperaturen kann offenbar nicht für nichtwässerige Lösungen verwendet werden. Diese würden in einem offenen Gefäss sowohl verdampfen als auch aus der darüber lagernden Luft Wasser aufnehmen. Das oben beschriebene, geschlossene Gefäss ermöglicht es uns, in nichtwässerigen

[1]) Amer. Chem. Journ. **41**, 173 (1909). Carnegie Institution of Washington, Publication **110**, 8.

Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen ebenso gut wie mit Lösungen in Wasser zu arbeiten.

Ein weiterer Apparat ist ausgedacht worden, der uns gestattet, nicht die Lage der Absorptionslinien und -banden, sondern ihre Intensität zu messen. Dieser gründet sich auf die Verwendung eines Thermoelements. Durch diese Mittel sind wir in den Stand gesetzt, quantitativ über das Problem der Absorption von Licht durch gelöste Stoffe zu arbeiten.

Die Arbeit von Jones und Uhler.

Die erste in diesem Laboratorium ausgeführte Untersuchung über die Absorptionsspektra von Lösungen war diejenige von Jones und Uhler[1]). Sie arbeiteten mit wässerigen Lösungen von Kobaltchlorid, Kupferchlorid und Kupferchromid. In nichtwässerigen Lösungsmitteln untersuchten sie die folgenden Systeme: Kobaltchlorid, Kupferchlorid, Kupferbromid in Methylalkohol; Kobaltchlorid, Kupferchlorid und Kupferbromid in Äthylalkohol und Kobaltchlorid und Kupferchlorid in Aceton.

Sie untersuchten auch die Wirkung eines Zusatzes eines Dehydratisierungsmittels zur Lösung des farbigen Salzes in Gestalt eines zweiten Salzes. So wurde Calciumchlorid zu Kobaltchlorid, zu Kupferchlorid und zu Kupferbromid, Calciumbromid zu Kobaltchlorid, zu Kupferchlorid und zu Kupferbromid, Aluminiumnitrat zu Kobaltchlorid, zu Kupferchlorid und zu Kupferbromid gefügt.

Bevor wir auf die von Jones und Uhler erhaltenen Resultate eingehen, noch einige Worte über die früher aufgestellten Theorien der Absorptionsspektra von Lösungen.

Engel[2]) glaubte nicht, dass eine allgemeine Theorie zur Erklärung der Farbänderungen beim Kobaltchlorid aufgestellt werden könne. Er dachte, dass die blaue Farbe auf der Gegenwart von Verbindungen, die das Kobaltchlorid mit verschiedenen Stoffen bildet, beruhe. Engel stützt seine Theorie, dass die blaue Farbe von Doppelchloriden herrührt, durch die Angabe, er habe ein blaues Doppelchlorid von Kobalt und Calcium gefunden.

Die von Engel aufgestellte Theorie, dass die blaue Farbe von Kobaltchloridlösungen auf der Gegenwart von Doppelsalzen beruhe, steht im Einklang mit den von Jones und MacKoy[3]), Jones und

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **37**, 126, 244 (1907); Carnegie Institution of Washington **66**, 161 (1907).

[2]) Bull. Soc. Chim. [3] **6**, 239 (1891).

[3]) Amer. Chem. Journ. **19**, 83 (1897).

Ota[1]) und Jones und Knight[2]) erhaltenen Resultaten, woraus sich ergibt, dass Doppelsalze in Lösung in keinem sehr erheblichen Umfange bestehen. Ferner steht diese Theorie im Widerspruch mit der Tatsache, dass eine konzentrierte wässerige Lösung blau wird, und auch mit den Tatsachen, die durch unsere Arbeit mit nichtwässerigen Lösungen zutage gefördert worden sind.

Die Theorie von Ostwald[3]), die die rote Farbe von Kobaltsalzlösungen dem Kobaltion und die blaue Farbe den Molekülen des Salzes zuschreibt, kann kaum als zur Erklärung aller im Zusammenhang mit dem Studium dieser Salze zutage geförderten Tatsachen ausreichend erachtet werden. Sie scheint die blaue Farbe, die beim Erwärmen einer konzentrierten wässerigen Lösung von Kobaltchlorid auftritt, nicht in befriedigender Weise zu erklären. Die Dissociation würde durch diesen Vorgang sehr wenig zurückgedrängt werden, und die Hydrolyse würde nicht genügend Salzsäure in Freiheit setzen, um die Dissociation in sehr ausgesprochenem Masse zurückzudrängen. Ferner erklärt sie nicht die Tatsache, dass eine sehr geringe Menge Wasser eine durch Zusatz von Aluminiumchlorid blau gewordene Kobaltchloridlösung in Rot umschlagen lässt. Sie scheint auch die weitere Tatsache nicht in befriedigender Weise zu erklären, dass die Menge Wasser, deren es bedarf, um eine blaue alkoholische Lösung von wasserfreiem Kobaltchlorid in Rot umschlagen zu machen, viel zu gering ist, als dass sie eine zur Hervorbringung der beobachteten Farbänderung genügende Dissociationszunahme bewirken könnte, wenn diese Farbänderung von der Entstehung von Ionen aus den Molekülen des Kobaltsalzes herrührte.

Es ist auch eine weitere, etwas später zu erörternde Tatsache durch die Arbeit von Jones und Anderson gefunden worden, die sich nach der Ostwaldschen Theorie allein nicht erklären lässt. Diese Untersuchung hat gezeigt, dass, wenn man die Zahl der Moleküle im Wege eines Lichtstrahles konstant hält, indem man die Schichtdicke der Lösung gleichzeitig mit der Verdünnung ändert, gewisse Absorptionsbanden, wie die Ultraviolettabsorption von Kupfer, die roten Banden von Kobaltsalzen, die Ultraviolettbande von Kobaltchlorid und die Absorption von Eisenchlorid mit der Verdünnung der Lösung schmäler werden.

Die Theorie von Donnan und Bassett[4]) sagt uns, dass die blaue

[1]) Amer. Chem. Journ. **22**, 5 (1899).
[2]) Amer. Chem. Journ. **22**, 110 (1899).
[3]) Grundlinien d. anorg. Chemie, S. 620.
[4]) Journ. Chem. Soc. London **81**, 942 (1902).

Farbe von Kobaltsalzen auf der Gegenwart von komplexen Kobaltanionen beruht. Sie weisen darauf hin, dass, wenn die blauen alkoholischen Lösungen von Kobaltsalzen auf —70° abgekühlt werden, sie rot werden, und schliessen daraus, dass dies nicht auf Hydratation beruht. Dieser Schlussfolgerung muss jedermann zustimmen. Die Frage, die sich erhebt, ist aber, ob dies nicht auf „Alkoholation“ beruht. Sie scheinen das nicht in Betracht gezogen zu haben.

Des weitern ist von Hartley und andern gezeigt worden, dass die Wirkung einer Konzentrationserhöhung der Lösungen auf deren Absorptionsspektren wesentlich die gleiche ist wie die Wirkung einer Temperaturerhöhung. Dies ist ein starker Hinweis gegen die Richtigkeit der Theorie, welche die in Lösungen von Kobaltsalzen auftretenden Farbänderungen auf Komplexionen zurückführt. Die durch Erhöhung der Konzentration in den Aggregaten hervorgerufene Änderung ist gerade entgegengesetzt der durch Erhöhung der Temperatur bewirkten.

Hartley[1]) erhebt auch gewisse Einwände gegen die Theorie von Donnan und Bassett. Es ist durchaus nicht sicher, dass, wenn Salzsäure zu einer Lösung von Kobaltchlorid gefügt wird, die entstehende blaue Farbe auf derselben Ursache beruht, wie wenn eine wässerige Lösung erwärmt wird. In der Tat ist die Absorption in beiden Fällen völlig verschieden. Hartley hebt ferner hervor, dass nicht angenommen wurde, die Farbe heisser wässeriger Lösungen rühre von dem wasserfreien Kobaltchlorid, sondern von einem Dihydrat her. Überdies sind die Spektren einer bei 20° gesättigten Kobaltchloridlösung, bei den Temperaturen 23, 33, 43, 53, 73 und 93° aufgenommen, sämtlich verschieden von dem Spektrum des wasserfreien Salzes in absolutem Alkohol und auch verschieden von dem Spektrum des Kobaltchlorids, zu dem Salzsäure gesetzt worden war.

Man wird sofort erkennen, dass keine der obigen Theorien eine allgemeine Theorie der Absorption in Lösung darstellt, sondern dass sie mehr oder weniger spezielle Theorien sind zur Erklärung besonderer Farbänderungen.

Die Arbeit von Jones und Uhler erbrachte drei Klassen von Tatsachen. In wässerigen Lösungen untersuchten sie die Wirkung der Erhöhung der Konzentration der Lösung des absorbierenden Salzes auf die Absorption. Sie fanden, dass mit zunehmender Konzentration der Lösungen die Absorptionsbanden immer breiter wurden. Bei Zunahme der Konzentration des Kobaltchlorids verbreitert sich die Ab-

[1]) Journ. Chem. Soc. London **83**, 401 (1903).

sorption im Ultraviolett und auch die Absorptionsbande im Grün. In ähnlicher Weise erweitert sich die Ultraviolettabsorption von Kupferchlorid mit zunehmender Konzentration und desgleichen die Bande im Rot. Die Verbreiterung der Banden von Kupferbromid mit zunehmender Konzentration bestätigt sich ebenfalls.

Bei der Deutung der Spektrogramme musste der Unterschied zwischen der beobachteten Verbreiterung der Absorptionsbanden und der Verbreiterung, die theoretisch hervorgebracht worden wäre, wenn eine Konzentrationsänderung nur eine Zunahme der Zahl der absorbierenden Teilchen pro Volumeneinheit und nicht eine Zunahme ihrer wirksamen Masse bedeutet hätte, in Betracht gezogen werden. Die wohlbekannte theoretische Formel, die die Gesetze von Beer und Lambert enthält, ist $J = J_0 adc$, wo d die Dicke der absorbierenden Schicht und c die Konzentration bedeutet.

Jones und Uhler untersuchten auch die Wirkung des Zusatzes eines Dehydratisierungsmittels in Gestalt eines zweiten Salzes zur Lösung des farbigen Salzes. Die Wirkung eines solchen Dehydratisierungsmittels besteht in dem Erweitern der Absorptionsbanden. So verbreitern sich die Absorptionsbanden des Kobaltchlorids im Ultraviolett und Grün, wenn die Menge des zur wässerigen Kobaltchloridlösung gefügten Calciumchlorids zunimmt. In diesen Lösungen wurde die Menge des Kobaltchlorids konstant gehalten, während die Menge des Dehydratisierungsmittels variiert wurde. Dieselbe Erscheinung zeigte sich bei Kobaltchlorid und Kupferchlorid, denen man steigende Mengen von Aluminiumchlorid zufügt.

Jones und Uhler[1]) benutzten zu ihren Arbeiten mit nichtwässerigen Lösungsmitteln eine Art von Zelle, die ohne Verwendung irgend einer Art von Zement verschlossen war. Sie ist bereits erwähnt worden.

Zu den Lösungen in Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton wurden verschiedene Mengen Wasser hinzugefügt und die entsprechenden Spektrogramme photographiert. Die Wirkung des Wasserzusatzes bestand immer in einem Schmälerwerden der Banden.

Die Arbeit von Jones und Anderson.

Diese Tatsache im Auge behaltend, wollen wir uns jetzt der zweiten im hiesigen Laboratorium ausgeführten Untersuchung über die Absorptionsspektra von Lösungen zuwenden, nämlich der Arbeit von Jones und Anderson[2]). Sie arbeiteten mit Kobaltchlorid in Wasser — Beer-

[1]) Carnegie Institution of Washington **60**, 242 (1907).

[2]) Carnegie Institution of Washington **110**.

sches Gesetz, Anzahl der Ionen im Pfade des Lichtstrahls konstant; in Methyl- und in Äthylalkohol und in Aceton — Beersches Gesetz; in Gemischen von Methylalkohol und Wasser, Äthylalkohol und Wasser, und Aceton und Wasser.

Kobaltbromid in Wasser — Beersches Gesetz, Moleküle konstant, mit Calciumbromid; in Methylalkohol, in Äthylalkohol und in Aceton — Beersches Gesetz; in Methylalkohol mit Wasser, in Äthylalkohol mit Wasser, in Aceton mit Wasser.

Kobaltnitrat in Wasser — Beersches Gesetz, Moleküle konstant.

Kobaltrhodanid in Wasser — Beersches Gesetz, Moleküle konstant.

Kobaltsulfat in Wasser — Beersches Gesetz.

Kobaltacetat in Wasser — Beersches Gesetz.

Nickelchlorid in Wasser — Beersches Gesetz, Ionen konstant, Moleküle konstant, mit Calcium- und mit Aluminiumchlorid.

Nickelsulfat in Wasser — Beersches Gesetz.

Nickelacetat in Wasser — Beersches Gesetz.

Kupferchlorid in Wasser — Beersches Gesetz, Moleküle konstant; in Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton — Beersches Gesetz; in Methylalkohol mit Wasser, Äthylalkohol mit Wasser, Aceton mit Wasser.

Kupferbromid in Wasser — Beersches Gesetz, Moleküle konstant, in Methyl- und in Äthylalkohol — Beersches Gesetz, in Methylalkohol mit Wasser, in Äthylalkohol mit Wasser.

Kupfernitrat in Wasser — Beersches Gesetz, Moleküle konstant.

Ferrichlorid in Wasser — Beersches Gesetz, Moleküle konstant, mit Calciumchlorid — mit Aluminiumchlorid, in Methyl- und in Äthylalkohol und Aceton — Beersches Gesetz.

Chromchlorid in Wasser — Beersches Gesetz, Moleküle konstant, mit Calciumchlorid, mit Aluminiumchlorid.

Calciumnitrat in Wasser — Beersches Gesetz, Moleküle konstant.

Neodymchlorid in Wasser — Beersches Gesetz, Moleküle konstant, mit Calciumchlorid, mit Aluminiumchlorid, in Methyl- und in Äthylalkohol — Beersches Gesetz, in Methylalkohol und Wasser, in Äthylalkohol und Wasser, wasserfrei.

Neodymbromid in Wasser — Beersches Gesetz.

Neodymnitrat in Wasser — Beersches Gesetz, Moleküle konstant, in Methyl- und in Äthylalkohol und in Aceton — Beersches Gesetz, in Methylalkohol und Wasser, in Aceton und Wasser.

Praseodymchlorid in Wasser — Beersches Gesetz, in den Alkoholen und Wasser.

Praseodymnitrat in Wasser — Beersches Gesetz.

Erbiumchlorid in Wasser — Beersches Gesetz.

Erbiumnitrat in Wasser — Beersches Gesetz.

Ungefähr 1200 Lösungen sind in das Bereich dieser Untersuchung gezogen worden.

Die Kobaltsalze zeigen ein Absorptionsgebiet im Ultraviolett und eins im Grün. Um zuerst die Ultraviolettabsorption zu betrachten: Diese Bande verengt sich mit der Verdünnung, in allen Fällen, in denen die Bedingungen für das Beersche Gesetz erfüllt sind, bleibt aber annähernd konstant, wenn die Moleküle konstant gehalten werden. Das deutet darauf hin, dass der Absorbent, der diese Bande hervorbringt, das undissociierte Molekül ist. Die Bande bei λ 3300 verschwindet rasch mit der Verdünnung, selbst wenn die Moleküle im Wege des Lichtstrahls konstant gehalten werden. Sie nimmt auch rasch mit steigender Temperatur an Intensität zu. Diese Bande kann daher nicht von undissociierten Molekülen herrühren, sondern wird wahrscheinlich durch relativ einfache Hydrate verursacht. Erhöhung der Temperatur wird die komplexern Hydrate zum Zerfall in verhältnismässig einfachere veranlassen. Zunahme der Verdünnung wird die Zusammengesetztheit der Hydrate erhöhen und die Bande zum Verschwinden bringen.

Die grüne Kobaltbande tritt in allen wässerigen Lösungen auf, obgleich mit verschiedener Intensität. Wenn diese Bande von dem Kobaltion herrührte, so sollte sie in denjenigen Lösungen die grösste Intensität besitzen, die am stärksten dissociiert sind, natürlich vorausgesetzt, dass Konzentration und Schichtdicke konstant gehalten werden. Für eine doppelmolare Lösung ist die Reihenfolge der nach zunehmender Intensität der grünen Bande angeordneten Salze: Nitrat, Bromid, Chlorid, Rhodanid. Für 0·1- bis 0·2-norm. Lösungen ist die Reihenfolge: Bromid, Chlorid, Nitrat, Sulfat, Acetat, Rhodanid.

Nach der zunehmenden Dissociation geordnet, erhalten wir die Reihenfolge: Acetat, Sulfat, Rhodanid, Nitrat, Chlorid, Bromid. Da diese beiden Anordnungen einander praktisch entgegengesetzt sind, kann die grüne Kobaltbande nicht vom Kobaltion herrühren.

Es ergab sich, dass, wenn die Konzentration des Sulfats von 0·55- bis 0·60-Normalität variierte, und das Licht durch solche Schichtdicken der Lösungen gelassen wurde, dass das Produkt aus Schichtdicke und Konzentration konstant blieb, die Breite der grünen Kobaltbande keine Veränderung erfuhr. Das zeigt, dass die Absorption, die diese Bande verursacht, einfach proportional der Anzahl Kobaltatome

in der Lösung ist, welches immer auch deren Verbindungs- und Hydratationszustand sein mag.

Die grüne Kobaltbande rührt demnach von dem Kobaltatom her; die Intensität der Absorption dagegen hängt davon ab, womit es verbunden ist.

Wässerige Lösungen von Kobaltsalzen absorbieren sehr wenig im Rot, wenn sie nicht konzentriert sind oder sich auf hoher Temperatur befinden. Die Abwesenheit der Rotabsorption in Lösungen von mässiger Konzentration zeigt, dass dieselbe nicht von den Ionen herrühren kann. Dass die Absorption in sehr konzentrierten Lösungen stattfindet, legt die Vermutung nahe, dass sie von Molekülaggregaten herrühren könnte, da aber die Absorption im Rot mit steigender Temperatur zunimmt, und die Aggregate unter diesen Bedingungen zerfallen würden, ist diese Auffassung unhaltbar.

Die Bedingungen, unter denen die Absorption im Rot auftritt, sind die Bedingungen, die zur Entstehung von „einfachen“ Hydraten Veranlassung geben werden — hohe Konzentration, hohe Temperatur, Anwesenheit eines Dehydratisierungsmittels. Dass die Absorption im Rot auf der Gegenwart „einfacher“ Hydrate beruht, wird durch die folgenden Tatsachen noch wahrscheinlicher gemacht: Die wasserfreien Salze zeigen alle Absorption im Rot, desgleichen die einfachern Hydrate, während die Hydrate mit sechs Molekülen Wasser keine Rotabsorption zeigen.

Die Arbeit mit den Salzen des Kobalts in nichtwässerigen Lösungsmitteln hat sich bisher auf das Chlorid und Bromid beschränkt. Das Chlorid, das in Wasser eine Absorptionsbande bei λ 3300 zeigte, besitzt in den Alkoholen zwei Banden, eine bei λ 3100 und die andere bei λ 3600. Diese Banden verschwinden rasch mit der Verdünnung und ähneln in ihren allgemeinen Eigenschaften der λ 3300-Bande in wässerigen Lösungen. Diese Banden rühren ebenfalls von „einfachen Solvaten“ her.

Die grüne Kobaltbande ist in allen untersuchten, nichtwässerigen Lösungen vorhanden. Das ist gerade das, was wir erwarten sollten, wenn sie vom Kobaltatom herrührt.

Die Absorption im Rot ist stärker in nichtwässerigen, als in wässerigen Lösungen, und die Intensität nimmt in der Reihenfolge Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton zu. Mit der Verdünnung verengt sich die Bande schnell in Methylalkohol, langsamer in Äthylalkohol, und sie bleibt fast konstant im Aceton. Dieses Verhalten kann natürlich nicht auf Grund der Dissociation erklärt werden, doch gestattet es eine

leichte Erklärung auf Grund der Annahme, dass es von „einfachen Solvaten" herrührt. Die Fähigkeit, Solvate zu bilden, nimmt in der Reihenfolge Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton ab, und dies erklärt unter gegebenen Umständen die obigen Resultate in diesen Lösungsmitteln. In Methylalkohol haben wir die „komplexesten Solvate" und daher eine schmälere Absorptionsbande.

Wir sehen also, dass die Absorptionsspektra von Kobaltsalzlösungen viel verwickelter sind, als irgend eine der zur Erklärung dieser Erscheinungen vorgeschlagenen Theorien andeuten würde. Die verschiedenen Absorptionsbanden rühren zweifellos von verschiedenen Ursachen her — die Ultraviolettbande von einfachen Hydraten, die grüne Bande von dem Kobaltatom und die Absorption im Rot ebenfalls von einfachen Hydraten.

Wenden wir uns jetzt den mit Nickelsalzen erhaltenen Resultaten zu, so finden wir, dass die Absorptionsbanden von Nickelsalzen sich ganz ähnlich verhalten wie die grüne Kobaltbande. So zeigt die Nickelchloridbande λ 3960 eine ausgesprochene Verbreiterung, wenn wir uns einer gesättigten Lösung nähern. Dieselbe Bande verbreitert sich, wenn grosse Mengen Calcium- oder Aluminiumchlorid zugefügt werden.

Bei unserm Studium der grünen Kobaltbande kamen wir zu dem Schluss, dass sie von dem Kobaltatom hervorgebracht werde. So müssen wir hier schliessen, dass die Absorptionsbanden von Nickel hauptsächlich vom Nickelatom herrühren.

Das Absorptionsspektrum von Kupfersalzen ist viel einfacher als dasjenige der Kobaltsalze, da es nur zwei oder drei Absorptionsbanden enthält. Wir brauchen unsere Aufmerksamkeit nur der Bande im Ultraviolett und derjenigen im Rot zuzuwenden.

Die Bande im Ultraviolett unterscheidet sich von allen bisher betrachteten Banden. Die Absorption im Ultraviolett nimmt rasch mit der Verdünnung ab, während natürlich das Produkt aus Konzentration und Schichtdicke der Lösung konstant gehalten wird. Daher kann diese Bande nicht von den Ionen herrühren, sondern sie muss den Molekülen zugeschrieben werden.

Es sei bemerkt, dass die Absorption mit der Verdünnung abnimmt, selbst wenn die gesamte Zahl der Moleküle im Wege des Lichtstrahls konstant gehalten wird. Das zeigt, dass das Absorptionsvermögen eines Moleküls in erheblichem Masse durch seine unmittelbare Umgebung beeinflusst wird. Es könnte zunächst angenommen werden, dass dies auf der Bildung molekularer Aggregate beruht. Dass dem nicht so ist,

wird durch die Tatsache gezeigt, dass eine Temperatursteigerung auf diese Bande denselben Einfluss ausübt, wie eine Erhöhung der Konzentration der Lösung. Molekularaggregate werden durch Temperatursteigerung aufgespalten, und dies würde eine Abnahme anstatt einer Zunahme der Absorption verursachen. Eine Konzentrationszunahme anderseits würde die Grösse dieser Aggregate erhöhen, aber beide Einflüsse bewirken qualitativ die gleiche Änderung in der Absorptionsbande.

Die Solvation dagegen wird sowohl durch Konzentrationserhöhung als auch durch Temperatursteigerung in der gleichen Weise beeinflusst, d. h. vermindert; und wir müssen daher schliessen, dass die Ultraviolettabsorption von Kupfersalzen von den der Solvation unterliegenden Molekülen des gelösten Salzes herrührt, und dass das Absorptionsvermögen dieser Moleküle um so geringer ist, je komplexer die Solvate sind.

Es sei wiederholt, dass die Absorption im Ultraviolett in wässerigen Lösungen am geringsten ist und zunimmt, wenn wir vom Methylalkohol zum Äthylalkohol übergehen. Die Änderung der Absorption mit der Verdünnung ist am grössten in wässerigen Lösungen und nimmt ab, wenn wir vom Methylalkohol zum Äthylalkohol übergehen. Das ist gerade, was wir erwarten sollten, da die Fähigkeit, Solvate zu bilden, im Wasser am grössten ist, und vom Methylalkohol zum Äthylalkohol abnimmt. Daher sollten die Solvate um so weniger komplex werden, je weiter wir in der Reihe: Wasser—Methylalkohol—Äthylalkohol fortschreiten. Folglich sollte beim Verdünnen die Änderung in der Zusammengesetztheit des Solvates in den wässerigen Lösungen grösser sein, als in den Lösungen in Methyl- oder Äthylalkohol, und das ist Tatsache.

Wenden wir uns jetzt der Kupferabsorptionsbande im Rot zu, so finden wir, dass sich dieselbe etwas verengt, wenn das Produkt aus Konzentration und Dicke der absorbierenden Schicht konstant gehalten wird, sich aber verbreitert, wenn die Moleküle konstant gehalten werden. Ihre Intensität ändert sich viel weniger mit dem Lösungsmittel, als die Intensität der Violettbande; hier ist die Konzentration der Hauptfaktor. Wir schliessen daher, dass diese Bande, wie die grüne Kobaltbande, von dem Metallatom herrührt, dessen Absorptionsvermögen durch seine unmittelbare Umgebung nur in geringem Masse beeinflusst wird.

Das Verhalten der roten Kupferbande im Methylalkohol beim Zusatz von Wasser ist merkwürdig. Die Bande verbreiterte sich zuerst, als Wasser zugefügt wurde, und dann, als die Wassermenge vermehrt

wurde, nahm die Breite regelmässig ab. Durch den Zusatz einer geringen Wassermenge werden einfache Hydrate gebildet werden, während dieselben bei Zusatz von weiterm Wasser komplexer werden müssen. Die Absorption der verhältnismässig einfachen Hydrate, die entstehen, wenn eine geringe Menge Wasser zugefügt wird, ist grösser als diejenige der in der ursprünglichen Lösung bereits bestehenden Methylalkoholate, und daher ist die erste beobachtete Wirkung eine Verbreiterung der Bande. Ihr späteres Schmälerwerden bei weiterm Wasserzusatz rührt natürlich daher, dass die Hydrate komplexer werden.

In ähnlichen Lösungen, Äthylalkohol, verengte sich die Bande von Anfang an, wie wir erwarten sollten, da die Solvate hier einfacher sind als im Methylalkohol, und daher wird ihr Absorptionsvermögen gleich oder grösser sein als dasjenige der zuerst gebildeten einfachen Hydrate.

Die interessantesten und wichtigsten von Jones und Anderson gefundenen Resultate beziehen sich auf Salze von Neodym[1]) und Praseodym. Es wurde gefunden, dass das Chlorid und Bromid von Neodym in wässeriger Lösung Spektra liefern, die praktisch identisch sind, sowohl in konzentrierter wie in verdünnter Lösung, aber das Spektrum des Nitrats unterscheidet sich erheblich von demjenigen des Chlorids, besonders wenn die Konzentration hoch ist. Für jede Bande in der Chloridlösung findet sich eine entsprechende Bande in der Nitratlösung, aber in den konzentrierten Lösungen haben die Banden ein sehr verschiedenes Aussehen. Die Nitratbanden sind viel breiter und verwaschener als diejenigen des Chlorids, aber sie werden den Chloridbanden ähnlicher, wenn die Verdünnung zunimmt.

Dass die verdünnten Lösungen der verschiedenen Salze einander immer ähnlicher werden würden, würde durch die Theorie der elektrolytischen Dissociation vorausgesagt worden sein, aber diese Theorie vermag keineswegs das Verhalten der Nitratbanden zu erklären.

Unsere Arbeit über das Absorptionsspektrum von Neodymchlorid in Gemischen von Alkohol und Wasser macht es sehr wahrscheinlich, dass die Moleküle sowohl wie die Ionen dieses Salzes in Lösung der Solvation unterliegen. Diese Tatsache befähigt uns, die Resultate mit dem Chlorid, Bromid und Nitrat zu erklären, wenn wir annehmen, dass die Absorptionsbanden von Elektronen herrühren, welche sich in den Neodymatomen befinden oder mit ihnen eng vergesellschaftet sind. Diese Elektronen werden, wenn die Atome frei sind, auf gewisse Wellenlängen des Lichts ansprechen. Wenn diese Atome mit etwa drei Chlor-

[1]) Carnegie Institution of Washington **110,** 68 (1909).

atomen verbunden sind, wie im Neodymchlorid, so werden diese fremden Atome die Perioden der Neodymelektronen und infolgedessen das Absorptionsvermögen des Neodymatoms beeinflussen. Wenn wir ein Neodymsalz in einem Lösungsmittel auflösen würden, das auf das Salz keine direkte Wirkung ausübt, sondern seinen Molekülen freie Bewegung gestattet, so würden wir nicht erwarten, dass das Lösungsmittel einen merklichen Einfluss auf das Lichtabsorptionsvermögen des Neodymatoms haben würde.

In einem Lösungsmittel wie Wasser dagegen, das mit dem Salz komplexe Hydrate bildet, könnte die Wirkung des Lösungsmittels auf die Aborptionsspektra des Salzes sehr gross sein, und der Einfluss der Verbindung wird um so grösser sein, je komplexer das Anion des Salzes ist. So würden, wenn das Salz das Chlorid ($NdCl_3$) oder Bromid ($NdBr_3$) ist, nur drei fremde Atome vorhanden sein, die die Perioden der Neodymelektronen stören. Wenn das Salz mit zehn Molekülen Hydratationswasser verbunden wäre, würden 30 Atome des Lösungsmittels die Elektronen innerhalb des Neodymatoms beeinflussen. Falls das Salz das Nitrat wäre, $Nd(NO_3)_3$, würden wir 12 fremde Atome ausser den 30 von Hydratationswasser haben, und 12 : 30 ist ein viel grösseres Verhältnis als 3 : 30. Das würde uns zur Vermutung führen, dass das Spektrum des Nitrats in konzentrierter Lösung ganz verschieden von demjenigen des Chlorids oder Bromids sein wird.

Bei zunehmender Verdünnung werden alle obigen Salze in das Neodymkation, welches die Absorption bewirkt, und die entsprechenden Anionen zerfallen, und das Kation wird mit zehn Molekülen Wasser verbunden und das gleiche sein, von welchem Neodymsalz es auch stammt. Das Anion wird, da es jetzt von dem Kation getrennt ist, die Perioden der Elektronen im Neodymsystem nicht beeinflussen. Die von der Dissociation der Moleküle bewirkte Änderung der Gesamtzahl der Atome, die die Perioden der Neodymelektronen beeinflussen, wird für das Salz mit dem komplexesten Anion am grössten sein. Daher sollten Salze, deren Moleküle aus einer grossen Anzahl Atome, die mit einem Neodymatom verbunden sind, bestehen, wie das Nitrat, Sulfat oder Acetat, bei der Dissociation die stärkste Änderung ihrer Absorptionsspektra zeigen, und das ist auch der Fall. Das Spektrum des Nitrats ändert sich mit der Verdünnung (Dissociation) weit mehr als dasjenige des Chlorids oder Bromids. Diese Theorie erklärt auch, weshalb die Spektra aller drei Salze in sehr verdünnten Lösungen, wo die Salze praktisch vollständig dissociiert sind, wesentlich gleich wurden.

Der wichtigste Punkt, der durch die Arbeit von Jones und

Anderson festgestellt wurde, ist, dass ein Salz wie das Neodymchlorid in Wasser und in Methylalkohol sehr verschiedene Absorption zeigt. Wenn ein solches Salz in Gemischen von Wasser und einem der Alkohole aufgelöst, und die relative Menge des Wassers variiert wird, so tritt von 100% Wasser bis 15 oder 20% Wasser keine Änderung ein. Wird die Menge des Wassers im Verhältnis zu derjenigen des Alkohols noch weiter vermindert, so ist das auftretende Spektrum eine Superposition der Spektra, welche der wässerigen und der nichtwässerigen Lösung zukommen. Die Intensität des erstern Spektrums nimmt mit abnehmender Wassermenge ab, diejenige des letztern zu. Die Zusammensetzung des gemischten Lösungsmittels, in dem die beiden Spektra ungefähr die Hälfte ihrer normalen Intensität besitzen, hängt von der Konzentration des Salzes ab, und es fand sich ein konstantes Verhältnis zwischen der Zahl der Moleküle Wasser und derjenigen des gelösten Salzes, und zwar 10 zu 1.

Neodymnitrat, in einem Gemisch von Wasser und einem der Alkohole gelöst, zeigt genau die gleiche Änderung wie das Chlorid.

Praseodymchlorid zeigt in einem Gemisch von Wasser und Methyl- oder Äthylalkohol im allgemeinen dieselbe Art von Änderung, aber ausserdem erscheint in der alkoholischen Lösung eine gänzlich neue Bande, die in der wässerigen Lösung kein Analogon besitzt. Diese Bande verschwindet vollständig bei Zusatz von Wasser.

Jones und Anderson schliessen, indem sie alle durch ihre Untersuchung zutage geförderten Tatsachen berücksichtigen, dass dieselben nur durch die Solvation erklärt werden können.

Die Ostwaldsche Theorie, wonach jede Absorption von Molekülen oder von den daraus entstehenden Ionen herrühren soll, ist ungenügend. Sie kann viele von den in dieser Arbeit beobachteten Tatsachen nicht erklären. Die Erscheinungen der Lichtabsorption in Lösungen sind viel verwickelter, als es diese Theorie andeutet. Wie wir gesehen haben, ist die Natur des „Absorbenten" eine Funktion des entsprechenden Salzes und der Bedingungen. Es kann das Atom, es kann das Molekül sein. Augenscheinlich hat das Ion sehr wenig mit der Absorption des Lichtes zu tun. Es ist ganz sicher, dass die Absorption häufig, wenn nicht immer, in ausschlaggebender Weise mit den Elektronen in den Atomen verknüpft ist.

Am wichtigsten von allem aber ist die Wirkung der Solvation auf die Absorption. Wir haben gesehen, wie die „einfachen Hydrate" die Absorption von Kobalt-, Kupfer- und Nickelsalzen bedingen und uns die interessanten Spektra der Salze von Neodym und Praseodym liefern.

Wir haben weiter gesehen, dass dasselbe Salz in verschiedenen nichtabsorbierenden Lösungsmitteln sehr verschiedene Absorptionsbanden haben kann, und dass diese alle von der Solvation herrühren, und es wurde eine Menge ähnlicher Tatsachen gefunden, auf die in dieser Abhandlung nicht Bezug genommen werden kann.

Arbeit von Jones und Strong.

Wir wenden uns jetzt einer noch im Gange befindlichen Untersuchung über die Absorptionsspektra von Lösungen zu, in der eine Anzahl neuer Tatsachen gefunden worden ist. Diese Untersuchung von Jones und Strong[1]) wird bald ausführlich in der Carnegie Institution of Washington veröffentlicht werden. In dieser Arbeit sind ungefähr dreitausend Lösungen untersucht worden. Darunter finden sich Salze von Kalium, Kobalt, Nickel, Kupfer, Chrom, Erbium, Praseodym, Neodym und besonders Uran. Der Zweck dieser Arbeit war das Studium der Absorptionsspektra von gewissen Kaliumsalzen mit farbigen Anionen, von Salzen einer Anzahl der Metalle in nichtwässerigen Lösungsmitteln mit Einschluss des Glycerins, von Uranyl- und Uranosalzen in Wasser und nichtwässerigen Lösungsmitteln, von Salzen einer Säure in Gegenwart wachsender Mengen einer andern Säure, und des Einflusses der Temperatur auf die Absorptionsspektra der Lösungen. In dieser kurzen Erörterung der erhaltenen Resultate werden überall, wo dies möglich ist, Einzelheiten vermieden werden. Gewisse Ergebnisse im Zusammenhang mit dem Einfluss der Temperatur auf die Absorptionsspektra von Kobaltsalzen sollen indessen Erwähnung finden.

Konzentrierte wässerige Lösungen von Kobaltchlorid zeigen mit steigender Temperatur eine enorme Zunahme der Absorption. Selbst in ganz engen Temperaturbereichen findet im Gebiet der engern Banden eine sehr beträchtliche Zunahme der Rotabsorption statt. Mit zunehmender Konzentration sinkt die Temperatur, bei der die grosse Zunahme der Absorption eintritt. In den verdünntern Lösungen ist die Verbreiterung der Absorption mit steigender Temperatur symmetrisch.

Der Zusatz von Calcium- oder Aluminiumchlorid zu Kobaltchlorid in Wasser erhöht den Einfluss der Temperatur auf die Absorption sehr erheblich und bewirkt, dass die Rotabsorption bei grössern Verdünnungen auftritt als bei reinen Kobaltchloridlösungen. Die Temperatur, bei der

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **43**, 37, 97, 224 (1910). Diese Veröffentlichungen geben nur einen kleinen Teil der Arbeit wieder.

die Absorption im Rot so stark zunimmt, kann die „kritische Farbtemperatur“ genannt werden.

Glycerinlösungen der untersuchten Kobaltsalze zeigten keine von den feinen roten Kobaltbanden. Temperaturerhöhung der konzentriertern Glycerinlösungen verursachte eine Verbreiterung der gelben Absorptionsbande bei λ 5100, so dass schliesslich das ganze Rot absorbiert wurde, und die Lösung daher blau erschien.

Die oben erwähnte „kritische Farbtemperatur“ scheint von der Existenz eines Solvates oder von einem besondern Zustand des Kobaltmoleküls abzuhängen. Die kritische Farbtemperatur ist in Wasser und Glycerin viel höher als in andern Lösungsmitteln. In ähnlicher Weise sind die Wasser- und Glycerinbanden von grösserer Dauerhaftigkeit als die Alkohol- oder Acetonbanden. Wir beabsichtigen, ein erschöpfendes Studium der „kritischen Farbtemperatur“ für die verschiedenen Kobaltsalze und für das gleiche Salz in verschiedenen Lösungsmitteln und mit andern gemischt, vorzunehmen.

Einige interessante Resultate wurden mit Salzen des Erbiums und besonders denjenigen des Neodyms erhalten. Diese Salze zeigen die Kompliziertheit von Absorptionsspektra ebenso gut oder besser als solche irgend welcher andern Elemente. Einige ihrer Absorptionsbanden sind breit und verwaschen, andere schmal und scharf. In einem gegebenen Lösungsmittel sind die Absorptionsspektra der verschiedenen Salze des Neodyms einander sehr ähnlich; wenn aber die Lösungen sehr konzentriert sind, oder wenn die Absorptionsspektra der trockenen Salze untersucht werden, so findet sich, dass das Absorptionsspektrum für jedes Salz verschieden ist. Die Tatsache, dass die Absorption verschiedener Salze desselben Metalls im selben Lösungsmittel sehr ähnlich ist, bedeutet ein Argument dafür, dass das Lösungsmittel bei der Absorption des Lichtes eine sehr wichtige Rolle spielt. Dieses Argument wird in erheblichem Masse durch die Tatsache gestützt, dass die Absorption in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden ist, und dass in Gemischen von Lösungsmitteln beide „Lösungsmittel“-Banden nebeneinander bestehen.

Es ist sehr schwer, die Wellenlängen und infolgedessen die Lage der Neodymbanden zu ändern. Wir fanden zwischen 0 und 90° praktisch keine Verschiebung der Absorptionsbanden rein wässeriger Lösungen von Neodymsalzen. Wenn dagegen Calcium- oder Aluminiumsalze vorhanden waren, wurden manchmal Verschiebungen der Banden beobachtet.

Die Absorptionsspektra von Neodymchlorid in Glycerin- und Alkohol-

lösungen wurden sorgfältig untersucht. Es wurden sowohl „Glycerin"- als auch „Alkohol"-Banden gefunden. Die erstern waren die beständigern. Im Glycerin trat eine Bande auf, die sich allmählich von der Wasser- nach der Glycerinlage verschob, ein Anzeichen für das Bestehen zwischenliegender Verbindungen zwischen dem Wasser und dem Glycerin.

Der Zusatz freier Salpetersäure zur wässerigen Lösung von Neodymnitrat bewirkte, dass die Banden viel breiter und verwaschener wurden. Das Breiterwerden war nicht immer symmetrisch, sondern war in manchen Fällen stärker auf der Rot- als auf der Violettseite.

Es fand sich, dass in wässeriger Lösung die Absorption von Neodymacetat von derjenigen des Chlorids, Bromids und Nitrats verschieden ist. Durch Zusatz anorganischer Säuren wurden Aufnahmen des Spektrums gemacht, während das Acetat sich in das Salz der zugefügten Säure umwandelte. Diese Spektra deuten darauf hin, dass in einigen dieser Reaktionen wahrscheinlich mehrere Verbindungen oder Systeme bestehen, die zwischen dem Acetat und dem Salz der betreffenden Säure liegen. Aber darüber etwas später mehr.

Die folgenden mehr oder minder allgemeinen Beziehungen sind durch die Arbeit von Jones und Strong festgestellt worden. Frühere Forscher auf diesem Gebiet haben häufig von der Absorption des Lichtes durch Moleküle, Ionen usw. gesprochen. Wir haben jetzt einen weitern Schritt gemacht und betrachten das negative Elektron als den Hauptlichtabsorbenten im sichtbaren und ultravioletten Teil des Spektrums. Ob das absorbierende Elektron dasselbe ist, wie das Elektron in den Gasentladungsröhren oder das von radioaktiven Elementen ausgesandte, ist jetzt eine offene Frage. Es scheint ganz sicher zu sein, dass die Massen von vielen der Lichtabsorbenten nicht von molekularen Dimensionen sind. Es ist ebenso gewiss, dass die verschiedenen Koeffizienten, welche die Bewegungsgleichungen des Absorbenten definieren, Funktionen der Bedingungen sind, unter welchen sich die Absorbenten befinden. Wenn die Absorbenten Elektronen sind, können wir uns von ihnen vorstellen, dass sie sich in dem Atom oder in seiner nächsten Nähe befinden. Von solchen Absorbenten würden wir erwarten, dass ihre Periode, ihr Dämpfungskoeffizient und die andern Koeffizienten durch die Bildung von Aggregaten, Solvaten usw. stark beeinflusst werden, und das scheint der Fall zu sein.

Obgleich immer mehr spektroskopische Erscheinungen durch die Elektronentheorie erklärt werden, so besteht doch eine allgemeine Tendenz anzunehmen, dass in irgend einem Augenblick nur die

Elektronen in einigen Atomen sich in einem Zustand befinden, der sie befähigt, Licht zu absorbieren oder zu emittieren. Welches die Natur dieser Zustände ist, ist vorläufig nicht gut bekannt; aber es scheint, dass es Ausnahmezustände sind, wenigstens in einigen Fällen. Zum Beispiel nehmen zu einer bestimmten Zeit nur wenige der Natriumatome an der Absorption der D-Linien teil, und das Gleiche gilt wahrscheinlich von Neodym- und Erbiumsalzen in Lösung und im festen Zustand. Es wird von manchen Physikern angenommen, dass Absorption oder Emission während der Ionisation stattfinden kann, z. B. wenn ein Elektron ein Ion verlässt oder zu ihm zurückkehrt. Die Theorie der dynamischen Isomerie und die Starksche Theorie des Spektrums der Kanalstrahlen und der Fluoreszenz ruhen auf dieser Grundlage. Nach dieser Theorie kann man annehmen, dass in Lösung Absorption in denjenigen Molekülen stattfindet, die in der Dissociation begriffen, sind oder in denjenigen Ionen, die sich verbinden, um Moleküle zu bilden. Im Falle der Uranylnitratbanden zeigt sich die vereinigte Wirkung des Wassers und der NO_3-Gruppe an der Tatsache, dass in andern Lösungsmitteln die NO_3-Gruppe keinen hypochromen Einfluss hat, während in Wasser nur den Nitratbanden die kleinern Wellenlängen zukommen. Nach dieser Theorie der dynamischen Ionisation könnte die Absorption eintreten, während sich die NO_3-Gruppen in der Nähe UO_2-Gruppe befänden, so dass die Periodizität des absorbierten Lichtes beeinflusst wird. Nach dieser Theorie würde indessen, die Zahl der Ionisationen, die ein Molekül durchzumachen hätte, wahrscheinlich eine Funktion der Konzentration sein, und daher sollte die Intensität der Absorptionsbanden eine Funktion der Konzentration sein. Für Uranylnitrat gilt jedoch das Beersche Gesetz wenigstens annähernd, während die obige Theorie eine beträchtliche Veränderung erwarten lassen würde. Wenn die Absorption während der Ionisationsperioden stattfindet, und die Intensität der Absorption nur von der Zahl dieser Ionisationen abhängt, so zeigt die Tatsache der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes, dass die Zahl dieser Ionisationserscheinungen von der Konzentration unabhängig ist. Die Tatsache, dass die Absorptionsspektra von Uranylnitratkristallen sehr ähnlich denjenigen von Lösungen dieses Salzes sind, zeigt, dass die Uranylgruppen, die an der Absorption teilnehmen, in Lösung ungefähr ebenso eng mit dem Wasser und der NO_3-Gruppe verbunden sind, wie dies im festen Salz der Fall ist.

Es kann indessen im allgemeinen behauptet werden, dass die Anionen der verschiedenen farbigen Salze, und in praktisch

allen Fällen sind es die Anionen, die Bandenabsorption zeigen, eine viel weniger wichtige Rolle bei Veränderung der Spektra spielen als das Lösungsmittel. Verschiedene Salze des gleichen Anions im gleichen Lösungsmittel haben gewöhnlich die gleichen Absorptionsspektra. Dagegen können die Absorptionsspektra der gepulverten Salze selbst sehr verschieden sein. Diese Tatsache zeigt, dass das Lösungsmittel bei der Absorption eine äusserst wichtige Rolle spielt, und es ist überaus wahrscheinlich, dass wenigstens in einer grossen Anzahl von Fällen eine „Atmosphäre" von Lösungsmittelmolekülen den farbigen Absorbenten umgibt. Mit einem Wort: es liegt Solvation vor.

Obgleich die Absorption verschiedener Salze mit demselben farbigen Anion im allgemeinen sehr annähernd gleich ist, sind anderseits die Absorptionsspektra desselben Salzes in verschiedenen Lösungsmitteln oft sehr verschieden. Früher ist angenommen worden, dass die Wirkung des Lösungsmittels auf die Absorptionsspektra von einer Verschiedenheit im Werte der Dielektrizitätskonstante herrühre, aber Jones und Anderson haben darauf hingewiesen, dass die wahrscheinlichste Ursache in der Bildung von Solvaten, das sind mehr oder minder beständige Verbindungen des Salzes mit dem Lösungsmittel, besteht. Der Grund für diese Schlussfolgerung ist, dass in Gemischen zweier Lösungsmittel jede Gruppe von Lösungsmittelbanden auftritt, wobei die Intensität einer Lösungsmittelbande eine Funktion der relativen Mengen der vorhandenen Lösungsmittel ist. Dass diese Verbindungen oder Solvate eine bestimmte Zusammensetzung haben, scheint durch die Tatsache angezeigt zu werden, dass für die meisten Neodym-, Uranyl- und Uranosalze nur eine einzige Gruppe von „Lösungsmittel"-Banden für jedes Lösungsmittel auftritt, und bei Gemischen dieser Lösungsmittel sind in den meisten Fällen nur zwei Gruppen von Banden notwendig, um die Resultate zu erklären. Die Beständigkeit von Lösungsmittelbanden ist für die verschiedenen Lösungsmittel sehr verschieden und scheint im Wasser und im Glycerin am grössten und in den Alkoholen geringer zu sein. Diese Beständigkeit irgend einer Lösungsmittelbande scheint für recht verschiedene Salze die gleiche zu sein.

Es bestehen indessen Fälle, in denen sehr wohl die Möglichkeit vorliegt, dass zwischenliegende Solvate gebildet werden. Neodymchlorid, in Gemischen von Wasser und Glycerin gelöst, scheint anzudeuten, dass die „Wasser"-Bande λ 4274 allmählich in die „Glycerin"-Banden übergeht.

Wahrscheinlich zeigen keine andern Salze charakteristischere Banden als einige der Uranosalze in den verschiedenen Lösungsmitteln: Wasser, den Alkoholen, Aceton und Glycerin. Es ist wahrscheinlich, dass die Absorbenten für die einander entsprechenden Banden beliebiger zwei „Lösungsmittel"-Spektra die gleichen sind. Eine wichtige, auf diese Schlussfolgerung hindeutende Tatsache ist die von Becquerel angegebene, der den gleichen Zeemaneffekt fand, wenn verschiedene Lösungsmittel desselben Salzes benutzt wurden.

Es ist wohlbekannt, dass bei höherer Temperatur die Solvate zerfallen. Es werden jetzt Untersuchungen an Lösungen ausgeführt, die Gemische von Lösungsmitteln in solchem Verhältnis enthalten, dass beide Gruppen von Banden auftreten. Wenn man sich der kritischen Temperatur des einen Lösungsmittels nähert, sollten die Banden dieses besondern Lösungsmittels verschwinden.

In vielen Fällen unterscheiden sich die beiden Gruppen von Lösungsmittelnbanden nicht nur in bezug auf die Wellenlänge, sondern auch bezüglich der Intensität und der Anzahl der Komponenten. Von allen Neodymbanden ist die „Wasserbande" λ 4274 eine der stärksten und von Nachbarbanden freiesten. Trotzdem kann diese Bande in verschiedenen Lösungsmitteln zu einer Doppelbande oder einer dreifachen Bande werden, oder sie kann sich augenscheinlich in eine ganze Reihe von Banden auflösen. Es scheint ganz sicher zu sein, dass, wenn der Mechanismus dieser Veränderungen konstant sein wird, unsere Kenntnis der chemischen Reaktionen eine erhebliche Erweiterung erfahren wird.

Es ist sehr wichtig, allmähliche Änderungen von Lösungsmittel oder Salz, bei niedrigen Temperaturen, wo die Banden viel schärfer sind, zu bewirken, und Untersuchungen dieser Frage sind jetzt im Gange.

In manchen Fällen ist es durch chemische Verfahren möglich, die Absorptionsbanden in sehr feine Banden zu zerlegen. Ein sehr auffallendes Beispiel ist der Fall von Uranyl- und Uranosalzen in Acetonlösungen. Das Uranylsalz in Aceton gibt sechs Banden in dem Gebiet λ 5000, die für Acetonlösungen charakteristisch sind. Durch Zugabe von Salzsäure zu einer Acetonlösung werden die Uranylbanden in feine Teilbanden zerlegt. Mehrere der Uranylbanden werden dreifache, und manche doppelte Banden. Das ausgesprochenste Beispiel bietet indessen der Zusatz von Salzsäure zu einer Acetonlösung von Uranochlorid. Mehrere sehr breite Uranobanden werden in eine Anzahl sehr feiner und ganz intensiver Banden aufgelöst.

Ein interessantes Resultat hat sich beim Studium der Wirkung

von freier Salpetersäure auf die Absorptionsspektra von Uranylnitrat, von Schwefelsäure auf das Sulfat, von Essigsäure auf das Acetat, von Salzsäure, Calcium- oder Aluminiumchlorid auf das Chlorid ergeben. Im allgemeinen hat die Gegenwart dieser fremden Reagenzien zur Folge, dass die Uranylbanden intensiver und, in den meisten Fällen, schmäler werden. Die Wirkung aller obigen Reagenzien, mit Ausnahme der Salpetersäure, besteht in einer Verschiebung der Uranylbanden nach dem Rot zu. Die Salpetersäure hingegen verursacht starke Verschiebungen nach dem Violett. Die obigen Reagenzien üben eine ähnliche Einwirkung auf die entsprechenden Uranobanden aus.

Bei Neodymsalzen ist die Wirkung der obigen Reagenzien sehr gering, und anstatt dass Salpetersäure die Neodymnitratbanden verengert, bewirkt sie deren Verstärkung und ihre Verschiebung nach dem Violett. Die andern Substanzen bewirken, dass diese Banden nach dem Rot zu diffuser, schwächer und etwas breiter werden.

Ausser dem Studium der Wirkung von Säuren auf Uranosalze der gleichen Säure wurde auch auf spektrographischem Wege die Wirkung des Zusatzes von Säuren zu verschiedenen Uranyl-, Urano- und Neodymsalzen untersucht, und es wurden einige Ergebnisse erhalten, die sehr wichtig zu sein scheinen. Uranylnitrat wurde mit Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure behandelt, Uranyl- und Uranonitrat mit verschiedenen Säuren und verschiedene Neodym- und Uranosalze mit Salpetersäure. Diese Salze und Säuren wurden so ausgewählt, dass möglichst grosse spektroskopische Änderungen auftraten. Besonders interessant sind die Spektrogramme, die bei der Behandlung von Uranosalzen mit Salpetersäure erhalten wurden.

Diese Spektrogramme von chemischen Reaktionen zeigen ausnahmslos, dass die Änderungen, die in den Spektren bewirkt werden, wenn ein Salz in ein anderes umgewandelt wird, allmählich vor sich gehen, während, wenn einfach das Lösungsmittel geändert wird, dies nicht der Fall ist. Wenn z. B. Uranylnitrat durch Zusatz von Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt wird, so verschieben sich die Nitratbanden allmählich in die Sulfatstellung. Dieselbe Wirkung wird hervorgebracht, wenn man Lösungen herstellt, die verschiedene Mengen von Uranylnitrat und Uranylsulfat enthalten. Weiterer Zusatz von Schwefelsäure bringt noch eine stärkere Verschiebung der Banden hervor.

Wir geben ein Beispiel, in dem zu einer kleinen Menge der Lösung von Uranylnitrat in Salpetersäure eine grosse Menge Schwefelsäure gefügt wurde.

	a	b	c	d	e
Nitrat in HNO_3	4850	4670	4520	4380 schmal	4240
„ „ „ $+ H_2SO_4$	4930	4750	4560	4380 doppelt	4240

	f	g	h	i	j	k	l
Nitrat in HNO_3	4140	4050	3920	3810	3750	3670	3590
„ „ „ $+ H_2SO_4$	4100		3980	3870	3770	3660	3560

Man sieht, dass die Verschiebungen in diesen Fällen ganz beträchtlich sind, und die Verschmelzung der *f*- und *g*-Banden ist besonders bemerkenswert. Die bisher spektroskopisch untersuchten chemischen Änderungen sind in den meisten Fällen auf wässerige Lösungen beschränkt gewesen. Die in nichtwässerigen Lösungsmitteln auftretenden Änderungen sind gewöhnlich kleiner als im Wasser. So verursacht z. B. der Zusatz von Schwefelsäure zu einer Lösung von Uranosulfat in Glycerin nur eine Verschiebung der *g*-, *h*- und *i*-Banden um 20 A. E. nach dem Violett. Ähnliche Änderungen werden häufig durch den Zusatz von Salzen, die das Anion der Säure enthalten, verursacht. Es ist z. B. gefunden worden, dass die Absorptionsspektra von Uranylchlorid in einer konzentrierten wässerigen Lösung von Aluminiumchlorid oder Zinkchlorid oder Salzsäure sehr ähnlich demjenigen von Uranyl- und Calciumchlorid in Methylalkohol oder von Uranylchlorid in Äthylalkohol sind.

Wenn Salpetersäure zu einer wässerigen Lösung von Uranoacetat hinzugefügt wird, so zeigte sich, dass die Oxydation des Uranosalzes bei kleinen Zusätzen der Säure nicht eintritt, sondern dass in diesem Falle die Uranobanden nach dem Violett zu verschoben werden, ein Anzeichen für den Zusammentritt der Uranoacetatmoleküle mit den Salpetersäuremolekülen, bevor der chemische Übergang des Uranozustands in den Uranylzustand stattfindet. Die Uranylbanden durchschreiten mehrere Stadien und verändern sich sehr stark, dadurch anzeigend, dass die vor sich gehende chemische Reaktion sehr verwickelt ist.

Die Absorptionsspektra von Uranosalzen zeigen in der Regel die Uranylbanden, und in manchen Fällen sind diese Banden sehr stark. Es erhebt sich naturgemäss die Frage, ob diese Banden dem Uranyl- und dem Uranozustand gemeinsam sind. Es ist wahrscheinlich, dass sie nur für die Uranylsalze charakteristisch sind, aber das ist nicht sicher. Es sind Uranosalze erhalten worden, die nur eine starke Bande zeigen, welche ungefähr an derselben Stelle auftritt, wie die blauviolette Uranyl-

bande, und dies deutet darauf hin, dass die Gegenwart der Uranylbanden von nichtreduziertem Uranylsalz herrührt.

Bei den meisten Änderungen des Lösungsmittels und des Salzes erwies es sich als möglich, die einzelnen Uranylbanden während der stattfindenden Reaktionen zu verfolgen, und dies scheint darauf hinzuweisen, dass die Absorption von einem System irgendwelcher Art herrührt, dass sein Wesen während aller dieser Veränderungen beibehält.

Die allmähliche Verschiebung der Absorptionsbanden, wenn durch den Zusatz steigender Mengen freier Säure ein Salz eines Metalls in ein anderes Salz übergeführt wird, ist von Wichtigkeit für die gesamte Wissenschaft der Chemie.

Die im hiesigen Laboratorium bereits ausgeführte Arbeit über die Absorption in Lösungen, wobei ungefähr fünftausend Lösungen untersucht wurden, zeigt, dass alle gegebenen Absorptionsbanden wahrscheinlich einem bestimmten chemischen Zustand der gelösten Substanz entsprechen. Wenn wir ein Salz mit einer freien Säure behandeln, so verschieben sich die Absorptionsbanden des Salzes allmählich in diejenige Lage, die von den Absorptionsbanden eingenommen wird, welche dem neuen Salz des Metalls mit der betreffenden Säure entsprechen. Da diese Banden alle Lagen zwischen der Anfangs- und der Endlage einnehmen können, so ist wahrscheinlich, dass beim Übergang eines Salzes einer Säure in das Salz einer andern Säure eine ganze Reihe von dazwischenliegenden Systemen oder Verbindungen gebildet wird.

Es ist wohlbekannt, dass unsere chemischen Gleichungen im allgemeinen nur den Anfang und das Ende der chemischen Reaktionen darstellen und uns nichts über die Zwischenstadien der Reaktion, die natürlich die interessantesten Teile des Vorgangs sind, sagen. Die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse machen es äusserst wahrscheinlich, dass chemische Reaktionen im allgemeinen viel verwickelter sind, als es die zu ihrem Ausdruck gewöhnlich gebrauchten Gleichungen vermuten lassen würden. Wenn z. B. ein Nitrat in ein Sulfat übergeführt wird, scheint sich eine Reihe von Zwischensystemen — Nitrosulfate oder Sulfonitrate — zu bilden, über die wir chemisch nichts wissen, aber deren Existenz durch eine reine physikalische Methode, die Einwirkung dieser Stoffe auf das Licht, aufgedeckt wird.

Ob es uns jemals möglich sein wird, diese Stoffe chemisch zu behandeln, lässt sich wegen ihrer verhältnismässigen Unbeständigkeit jetzt nicht voraussagen. Die aussichtsreichsten Methoden zu ihrem Stu-

dium sind die physikalisch-chemischen, mit deren Hilfe ihre Eigenschaften untersucht werden können, während sie in den verschiedenen Lösungsmitteln gelöst sind.

Temperaturerhöhung bewirkt im allgemeinen ein Zunahme der Absorption eines Salzes in Wasser, auch bewirkt sie ein Breiterwerten und eine Intensitätszunahme der Banden.

Die Zunahme der allgemeinen Absorption mit steigender Temperatur ist viel grösser für konzentrierte Lösungen.

Die Gegenwart von Calcium- und Aluminiumchlorid verbreitert, mit steigender Temperatur, die Chromchloridbanden sehr unsymmetrisch am Rande der langen Wellenlängen.

Temperaturerhöhung verschiebt die Uranylchloridbanden nach dem Rot. Für das Uranylnitrat in Wasser konnte keine Verschiebung entdeckt werden, dagegen zeigte das Uranylnitrat, wenn es in starker Salpetersäure aufgelöst wurde, eine ganz grosse Verschiebung.

Temperaturerhöhung brachte keine Verschiebung in Lösungen von Neodym- oder Erbiumsalzen hervor. Wenn indessen Calciumchlorid zugegen ist, werden alle Neodymchloridbanden verschoben, und es wurde die bemerkenswerte Tatsache beobachtet, dass diese Banden mit steigender Temperatur schwächer werden.

Es ist jetzt eine Untersuchung über die Absorptionsspektra von Lösungen bei sehr hohen Temperaturen im Gange, wobei ein zu diesem Zwecke konstruierter Druckapparat verwendet wird. Wir messen auch die Intensitäten der Absorptionsbanden, die von verschiedenen Stoffen unter den verschiedenen Bedingungen hervorgerufen werden.

Wie diese Arbeit in der Vergangenheit durch freigebige Stiftungen seitens der Carnegie Institution of Washington ermöglicht worden ist, so wird sie auch unter Mitwirkung dieser Institution fortgesetzt werden.

Bedeutung der Solvattheorie der Lösungen.

Die von Arrhenius aufgestellte Theorie der elektrolytischen Dissociation bedeutet eine neue Epoche in der Chemie. In der Tat kann wohl behauptet werden, dass sie den Grund zu einer wirklich wissenschaftlichen Chemie gelegt habe. Indessen genügt diese Theorie allein noch nicht. Dies wurde sehr bald nach ihrer Aufstellung gezeigt.

Es zeigte sich bald, dass die Gasgesetze auf Lösungen von einigermassen nennenswerter Konzentration nicht anwendbar sind. Sie gelten nur für sehr verdünnte Lösungen, in der Tat nicht für die sehr verdünnten Lösungen, mit denen es die Chemie im Laboratorium zu tun hat. Dies wurde eine Zeitlang — und mit einem gewissen Grad von

Aufrichtigkeit — als eine Schwäche der elektrolytischen Dissociationstheorie betrachtet.

Ich glaube, wir können jetzt einsehen, weshalb die Theorie der elektrolytischen Dissociation sich nur auf mehr oder weniger ideale Lösungen, d. h. sehr verdünnte Lösungen anwenden liess. In solchen Lösungen konnte die mit der gelösten Substanz verbundene Wassermenge im Vergleich zur gesamten vorhandenen Wassermenge vernachlässigt werden, und die Konzentration der Lösung hatte praktisch denselben Wert, den man ihr, der Herstellung nach, zuschrieb.

Wenn anderseits die Lösung eine merkliche Konzentration besass, war ein beträchtlicher Teil des vorhandenen Lösungsmittels mit der gelösten Substanz verbunden, und die Lösung musste konzentrierter sein, als man nach der in ihr enthaltenen Menge der gelösten Substanz annahm. Die Eigenschaften solcher Lösungen mussten von höherer Grössenordnung sein, als man es nach der theoretischen Konzentration voraussetzte. Mit einem Worte, die Gasgesetze konnten für solche Lösungen nicht gelten.

Wir besitzen jetzt eine annähernde Methode zur Bestimmung des Umfangs der Solvation in einer gegebenen Lösung. Wenn wir diese berücksichtigen und die Theorie der elektrolytischen Dissociation durch die Theorie der Solvation in Lösung ergänzen — der Solvation von Ionen und Molekülen —, so erhalten wir eine allgemeine Theorie der Lösungen, eine Theorie, die nicht nur für ideale Lösungen gilt, sondern für alle Lösungen, also einschliesslich derer, mit denen wir es im Laboratorium zu tun haben.

Die weitreichende Bedeutung der physikalischen Chemie für die Naturwissenschaft im allgemeinen beruht vorwiegend auf dem Umstand, dass die physikalische Chemie in erster Linie eine Wissenschaft der Lösungen im weitern Sinne des Wortes ist. Und an welchem Zweig der Naturwissenschaft sind die Lösungen nicht beteiligt? Die Chemie ist vorwiegend eine Wissenschaft der Lösungen. Die Physik, die Geologie und alle biologischen Wissenschaften machen ausgedehnten Gebrauch von Lösungen. In der Tat hängt die Existenz der Geologie und vieler der biologischen Wissenschaften von der Lösung von Materie im selben oder in einem verschiedenen Aggregatzustand in irgend einer andern Art von Materie ab.

Die fundamentale Wichtigkeit der Lösungen für fast alle Zweige der Naturwissenschaften fordert dringend, dass wir eine befriedigende Theorie der Lösungen besitzen sollten. Durch die Verbindung der Theorie der elektrolytischen Dissociation mit der Theorie der

Solvation der Ionen und Moleküle, welche jetzt beide auf einer recht guten quantitativen Grundlage stehen, erhalten wir eine recht befriedigende Theorie der Lösungen.

Bibliographie.

Abhandlungen.

1. Jones und Chambers; On some abnormal Freezing-point Lowerings produced by Bromides and Chlorides of the Alkaline Earths. Amer. Chem. Journ. 23, 89 (1900).

2. Chambers and Frazer. On a Minimum in the Molecular Lowering of the Freezing-point of Water, produced by Certain Acids and Salts. Amer. Chem. Journ. **23**, 512 (1900).

3. Jones and Getmann. The Lowering of the Freezing-Point of Water produced by Concentrated Solutions of Certain Electrolytes and the Conductivity of such Solutions. Amer. Chem. Journ. **27**, 433 (1902).

4. Jones and Getman. The Molecular Lowering of the Freezing-point of Water produced by Concentrated Solutions of Certain Electrolytes. Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 244 (1903).

5. Jones and Getman. A Study of the Molecular Lowering of the Freezing-point of Water produced by Concentrated Solutions of Electrolytes. Phys. Rev. **18**, 146 (1904).

6. Jones und Getman. On the Nature of Concentrated Solutions of Electrolytes-Hydrates in Solution. Amer. Chem. Journ. **31**, 303 (1904).

7. Jones und Getman. Über das Vorhandensein von Hydraten in konzentrierten wässerigen Lösungen von Elektrolyten. Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 385 (1904).

8. Jones and Getman. Über die Existenz von Hydraten in konzentrierten wässerigen Lösungen der Elektrolyte und einiger Nichtelektrolyte. Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1511 (1904).

9. Jones and Getman. The Existence of Alcoholates in Solutions of Certain Elektrolytes in Alcohol. Amer. Chem. Journ. **32**, 338 (1904).

10. Jones and Getman. The Existence of Hydrates in Solutions of Certain Nonelectrolytes, and the Non-existence of Hydrates in Solutions of Organic Acids. Amer. Chem. Journ. **32**, 308 (1904).

11. Jones and Bassett. The Approximate Composition of the Hydrates formed by certain Electrolytes in Aqueous Solutions at Different Concentrations. Amer. Chem. Journ. **33**, 534 (1905).

12. Jones und Basset. Der Einfluss der Temperatur auf die Kristallwassermenge als Beweis für die Theorie von den Hydraten in Lösung. Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 231 (1905).

13. Jones and Bassett. The Approximate Composition of the Hydrates formed by a Number of Electrolytes in Aqueous Solutions; together with a Brief General Discussion of the Results thus far obtained. Amer. Chem. Journ. **34**, 291 (1905).

14. Jones. L'Existence d'Hydrates dans les Solutions Aqueuses d'Electrolytes. Journ. de Chimie Phys. **III**, 455 (1905).

15. Jones and McMaster. On the Formation of Alcoholates by Certain Salts in Solution in Methyl and Ethyl Alcohols. Amer Chem. Journ. **35**, 316 (1906).

16. Jones. Die annähernde Zusammensetzung der Hydrate, welche von verschiedenen Elektrolyten in wässeriger Lösung gebildet werden. Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 385 (1906).

17. Jones and Uhler. The Absorption Spectra of Certain Salts in Aqueous Solution as affected by the Presence of Certain other Salts with Large Hydrating Power. Amer. Chem. Journ. **37**, 126 (1907).

18. Jones and Uhler. The Absorption Spectra of Certain Salts in Nonaqueous Solvents, as Affected by the Addition of Water. Amer. Chem. Journ. **37**, 244 (1907).

19. Jones and Pearce. Dissociation as Measured by Freezing-point Lowering and the Conductivity—Bearing on the Hydrate Theory. The Approximate Composition of the Hydrates Formed by a Numbre of Electrolytes. Amer. Chem. Journ. **38**, 683 (1907).

20. Jones and Stine. The Effect of one Salt on the Hydrating Power of Another Salt Present in the Same Solution. Amer. Chem. Journ. **39**, 313 (1908).

21. Jones and Anderson. The Absorption Spectra of Neodymium Chloride and Praseodymium-Chloride in Water, Methyl Alcohol, Ethyl Alcohol and Mixtures of These Solvents. Proceed. Amer. Philosoph. Soc. **47**, 276 (1908).

22. Jones and Jacobson. The Conductivity and Ionization of Electrolytes in Aqueous Solutions as Conditioned by Temperature, Dilution and Hydrolysis. Amer. Chem. Journ. **40**, 355 (1908).

23. Jones. The Present Status of the Solvate Theory. Amer. Chem. Journ. **41**, 19 (1909).

24. Jones and Anderson. The Absorption Spectra of Solutions of a Number of Salts in Water, in Certain Non-aqueous Solvents and in Mixtures of These Solvents with Water. Amer. Chem. Journ. **41**, 163 (1909).

25. Jones und Strong. Die Absorptionsspektren gewisser Salzlösungen. Physik. Zeitschr. **10**, 499 (1909).

26. Jones and Strong. The Absorption Spectra of Various Salts in Solution, and the Effect of Temperature on Such Spectra. Amer. Chem. Journ. **43**, 37 (1910).

27. Jones and Strong. The Absorption Spectra of Various Potassium, Uranyl, Uranous and Neodymium Salts in Solution, and the Effekt of Temperature on the Absorption Spectra of Certain Colored Salts in Solution. Proceed. Amer. Philos. Soc. **48**, 194 (1909).

28. Jones and Strong. The Absorption Spectra of Solutions — A Possible Method of Detecting the Presence of Intermediate Compounds in Chemical Reactions. Amer. Chem. Journ. **43**, 224 (1910).

29. Jones and Strong. The Absorption Spectra of Certain Uranyl and Uranous Compounds. Phil. Mag. 1910.

Monographien.

Hydrates in Aqueous Solution. By Harry C. Jones; with the Assistance of F. H. Getman, H. P. Bassett, L. McMaster and H. G. Uhler. Carnegie Institution of Washington, Publication Nr. 60.

Conductivity and Viscosity in Mixed Solvents. By Harry C. Jones and C. F. Lindsay, C. G. Carroll, H. P. Bassett, E. C. Bingham, C. A. Rouiller, L. McMaster, W. R. Veazey. Carnegie Institution of Washington, Publication Nr. 80.

The Absorption Spectra of Solutions. By Harry C. Jones and John A. Anderson. Carnegie Institution of Washington, Publication Nr. 110.

The Absorption Spectra of Solutions as Affected by Various Chemical Agents and by Temperature. By Harry C. Jones and W. W. Strong. Carnegie Institution of Washington. — Wird 1910 veröffentlicht werden.

Physical Chemical Laboratory,
Johns Hopkins University, 1910.

Die Molekularrefraktionen der isomeren Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{22}$.

Von

Paul Rohland.

(Eingegangen am 6. 6. 10.)

Der von Landolt angegebene Mittelwert für die Refraktion der Atomgruppe CH_2 beträgt 7·60.

Die nachfolgenden Messungen und Berechnungen[1]) der Molekularrefraktionen einiger Kohlenwasserstoffe bestätigen dieses Ergebnis:

		Sp.	*M*	d^{20}	*n*	$\frac{n-1}{d}$	$\left(\frac{n-1}{d}\right)M$
Decane	$C_{10}H_{22}$	163°	142	0·7479	1·4083	0·5459	77·52
	$C_{10}H_{22}$	173°	142	0·7467	1·4093	0·5481	77·83
Undecan	$C_{11}H_{24}$		156	0·7581	1·4158	0·5484	85·56
Dodecan	$C_{12}H_{26}$		170	0·7684	1·4209	0·5477	93·12

Daraus ergeben sich folgende Werte für CH_2: 8·04, 7·73, 7·56; sie scheinen sich, je höher man in der Reihe der homologen Kohlenwasserstoffe hinaufgeht, um weniges zu verringern.

Die Differenz zwischen den Molekularrefraktionen der Kapron- und Heptylsäure beträgt 1·79[2]). Die Analogie der chemischen Konstitution bleibt gewahrt; die aus diesen Säuren elektrolytisch-synthetisch gewonnenen Kohlenwasserstoffe, Decan und Dodecan[3]), zeigen in ihren Refraktionsäquivalenten einen Unterschied von 15·29, bzw. 7·64.

Auffallend ist die ganz geringe Verschiedenheit der Molekularrefraktionen der isomeren Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{22}$.

Diesen beiden Substanzen wird im Sinne der organischen Konstitutionshypothese folgende Struktur zugeschrieben:

---

[1]) Chem. Zentralblatt 1897, II, 258.

[2]) W. Ostwald, Allgemeine Chemie Bd. I, 432.

[3]) P. Rohland, Zeitschr. f. Elektroch. 4, 4 1897/98. Über die Vorgänge bei der Elektrolyse fettsaurer Alkalisalze und die entsprechenden elektrolytischen Produkte.

1. Decan: $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$.
Sp. 173°.

2. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> CH - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH <\!\! \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$,
wahrscheinlich Diisoamyl, *Sp.* 163°.

In physikalisch-chemischer Hinsicht stimmen beide Substanzen hinsichtlich der Dichte, des Brechungsexponenten nahezu überein; nur die Siedepunkte differieren um 10°.

Betrachtet man den Brechungsexponenten in der von M. Le Blanc[1]) angegebenen Weise, nämlich als die Zeit, in der ein Lichtstrahl eine Schicht einer Substanz durchläuft, wenn als Zeiteinheit der Zeitabschnitt bezeichnet wird, den er zum Durchlaufen derselben Entfernung in der Luft braucht, so bezeichnet $n - 1$ den Zeitverlust.

Wird dieser Faktor mit den Äquivalentvolumen $\frac{M}{d}$ der verschiedenen Substanzen multipliziert, so gestatten die so erhaltenen Äquivalentrefraktionen einen Vergleich für die Zeitverluste, die ein Lichtstrahl erfährt, wenn er eine gleiche Anzahl Äquivalente verschiedener Substanzen durchläuft[2]).

Daraus ist zu schliessen, dass diese Beträge bei Konstitutionsänderungen sich ebenfalls ändern müssen.

Wenn nun die Molekularrefraktionen der beiden „isomeren" Kohlenwasserstoffe die gleichen sind, unter Berücksichtigung der Versuchsfehler, so ist anzunehmen, dass entweder die Gleichung $M\frac{n-1}{d}$ diese konstitutive Änderung nicht zum Ausdruck bringt, oder überhaupt eine solche, wie sie nach der organischen Strukturhypothese vorhanden sein soll, gar nicht existiert.

Da diese Gleichung die Konstitutionsänderungen sehr vieler anderer Substanzen sehr präzis zum Ausdruck bringt, so liegt wohl der zweite Fall vor.

Auch scheint die Strukturhypothese zur Erklärung der Differenzen der Siedepunkte der beiden Kohlenwasserstoffe nicht zureichend zu sein.

Zwar nimmt auch nach der Annahme von B. Tollens[3]) die Flüchtig-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 2 (1896). M. Le Blanc u. P. Rohland über den Einfluss, welchen die elektrolytische Dissociation, der Wechsel des Aggregatzustandes und des Lösungsmittels auf das Lichtbrechungsvermögen einiger Stoffe ausüben.

[2]) Vgl. auch Compt. rend. **120**, 723 (1895).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **2**, 83 (1869).

keit solcher Kohlenwasserstoffe zu, je mehr die Kohlenstoffkette sich verzweigt, oder je „kugelförmiger" das Molekül ist, wie z. B. bei den Pentanen.

$CH_3(CH_2)_3CH_3$	$(CH_3)_2CHCH_2CH_3$	$(CH_3)_4C$
Sp. 38°	30°	9·5°

Indessen erscheint die Annahme entschieden besser und einfacher, dass in solchen Fällen eine Polymerisation oder Verdichtung der einzelnen Teilchen bei den Verbindungen mit höherm Siedepunkt stattfindet, so auch bei dem Decan, während es bei dem mit ihm isomeren Kohlenwasserstoff nicht der Fall ist.

Stuttgart, Institut f. Elektrochemie u. technische Chemie der Technischen Hochschule.

Ein einfaches System der thermodynamischen Chemie, beruhend auf einer Modifikation der Carnotschen Methode.

Von

Edward W. Washburn[1]).

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 4. 10.)

Inhalt:

1. Einleitung.

Um den maximalen Arbeitsbetrag zu bestimmen, der von einer gegebenen Wärmemenge durch einen Temperaturfall erhalten werden kann, führte Carnot 1824 einen „imaginären Versuch", den Carnotschen Kreisprozess aus. Bei der Ausführung des „Versuches" machte Carnot von dem einfachsten und bekanntesten Beispiel eines Mechanismus zur Erzielung von Arbeit aus Wärme, dem Zylinder und Kolben einer Dampfmaschine, Gebrauch. Er war sich deutlich bewusst, dass, um die erwünschte Beziehung zu erhalten, es nur der Vorstellung eines Mechanismus bedurfte, der sich unter den idealsten Bedingungen zu betätigen vermochte, eines Mechanismus, der die Grenze darstellte, welcher sich alle wirklichen Maschinen der gleichen Klasse näherten, wenn die Verluste infolge Reibung, Wärmestrahlung und -leitung, unvollkommener äusserer Kompensation usw. unendlich klein wurden. Der so von Carnot erfundene und später durch die Arbeiten von Clapeyron und von Clausius etwas modifizierte Kreisprozess stellt heute die Grundlage für die Ableitung der mathematischen Formulierung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik dar. Auf diesem Gesetz ruhend, ist das ganze Gebäude der Thermodynamik errichtet worden.

Beim Aufbau unserer Systeme der thermodynamischen Chemie können zwei allgemeine Methoden unterschieden werden. Die erste von

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

diesen, die analytische Methode, geht von der Clausiusschen Formulierung des zweiten Hauptsatzes in Ausdrücken der Entropie aus. Die Art, auf welche die Entropiefunktion mit Vorteil vom Chemiker angewendet werden kann, wurde zuerst von Horstmann beleuchtet, der sie auf viele Probleme des chemischen Gleichgewichts anwendete. Die spätern Befürworter der analytischen Methode haben es indessen nicht zweckmässig gefunden, sich auf die Entropiefunktion zu beschränken, sondern haben eine Anzahl anderer thermodynamischer Funktionen definiert und verwendet. Willard Gibbs definierte in seinen meisterhaften Beiträgen zur thermodynamischen Chemie vier dieser Funktionen, seine ε-, ψ-, χ- und ζ-Funktionen; davon ist die ζ-Funktion oder das sogenannte Gibbssche thermodynamische Potential die heute am häufigsten benutzte. Das von Gibbs erfundene System ist von Duhem, Planck, van der Waals, van Laar u. a. befolgt worden, wobei es indessen einige Abänderungen von seiten jedes Forschers erfuhr. So zieht Planck, anstatt die Gibbssche ζ-Funktion zu benutzen, ein anderes Potential vor, das er als gleich $-\zeta/T$ definiert, wo T die absolute Temperatur bedeutet, und neuerdings hat G. N. Lewis ein sehr einfaches analytisches System der thermodynamischen Chemie aufgebaut, indem er zwei neue Funktionen, die Fugazität Ψ und die Aktivität ξ einführte, die miteinander durch die Gleichung $\Psi = \xi RT$ verbunden sind, und deren Beziehung zur Gibbsschen Zeta-Funktion durch die Gleichung $\zeta = RT \ln \Psi + f(T)$ ausgedrückt wird. Obgleich dieses System hier zu den analytischen Methoden gezählt worden ist, so verdankt es doch einen grossen Teil seiner erhöhten Einfachheit der Tatsache, dass seine Fundamentalgleichungen durch Anwendung der zweiten allgemeinen Methode abgeleitet worden sind, anstatt von der Entropiefunktion auszugehen, wie es hätte getan werden können.

Die zweite allgemeine Methode des Aufbaues eines Systems der thermodynamischen Chemie ist die Carnotsche Methode oder, wie sie heute gewöhnlich genannt wird, die Kreisprozessmethode. Dieses ist die von den Chemikern begünstigte Methode gewesen, und ihr verdanken wir die meisten unserer Fortschritte auf diesem Gebiete der Chemie, wie das die Arbeiten solcher Männer wie van 't Hoff, Ostwald, Arrhenius und Nernst dartun. Es ist die Einfachheit der bei dieser Methode ins Spiel kommenden Vorgänge und der sich daraus ergebende Schutz gegen Irrtümer, die ihre grossen Vorzüge gegenüber der verwickeltern und schwierigern aber doch nicht notwendigerweise strengern, auf den Funktionen der Entropie und des thermodynamischen Potentials basierenden Methoden ausmachen. Das ist von Mach in seinen Be-

merkungen über den Entdecker des zweiten Hauptsatzes gut dargelegt worden: „Carnot, dessen Gedanken heute noch die ganze Thermodynamik beherrschen, — — — — gewährt uns das äusserst angenehme Schauspiel eines Genius, der ohne sonderliche Anstrengung, ohne einen erheblichen Aufwand an umständlichen und schwerfälligen wissenschaftlichen Mitteln, lediglich durch Beachtung der einfachsten Erfahrungen, die wichtigsten Dinge, man möchte sagen, fast mühelos erschaut."

Die Kreisprozessmethode der Ableitung thermodynamischer Gleichungen, wie sie von vielen ihrer Verfechter angewendet worden ist, ist vielfach der Gegenstand absprechender Beurteilung gewesen, hauptsächlich aus zwei Gründen: 1. So wie er gewöhnlich ausgeführt wird, besteht der Kreisprozess aus einer Reihe von Schritten, in der Regel deren vier. In jeden derselben gehen gewisse Arbeits- und Wärmebeträge ein, und das Schlussresultat wird erhalten, indem man alle Arbeits- und Wärmeglieder der verschiedenen Schritte des Kreisprozesses richtig verbindet. Der vollständige Prozess ist infolgedessen in manchen Fällen ziemlich lang und wird von einigen Autoren als sehr umständlich verglichen mit einigen der entsprechenden analytischen Methoden betrachtet. 2. Beim Niederschreiben der Arbeits- und Wärmeglieder der verschiedenen Schritte des Kreisprozesses ist es üblich, irgend eine Annahme, wie das vollkommene Gasgesetz oder eines der Gesetze der verdünnten Lösungen einzuführen, mit dem Resultat, dass keine strenge rein thermodynamische Gleichung, sondern nur eine Annäherungsgleichung, die eine oder mehrere willkürlichere Annahmen einschliesst, erhalten wird. Die Möglichkeit der Einführung dieser Annahmen ist der schwerste Einwand, der gegen die Kreisprozessmethode, so wie sie jetzt ausgeführt wird, erhoben werden kann. So allgemein ist dieses Verfahren, dass man in den Lehrbüchern, welche diese Methode benutzen, fast vergebens nach genauen thermodynamischen Gleichungen, wie z. B. diejenigen, die sich auf das chemische Gleichgewicht beziehen, sucht.

In den folgenden Seiten wird eine Modifikation der Carnotschen Methode beschrieben werden, welche diese beiden Übelstände vollkommen behebt: 1. ist der Kreisprozess auf einen einzigen Schritt reduziert, und die gewünschte Beziehung kann durch blossen Anblick niedergeschrieben werden, 2. wird die so erhaltene Differentialgleichung immer völlig streng sein, da es unmöglich ist, in den Prozess irgend welche Annahmen, mit Ausnahme des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik einzuführen. Dieser Gewinn an Einfachkeit und Genauigkeit wird erreicht durch Verbinden der verschiedenen im gewöhnlichen Kreisprozess benutzten Kolben, so dass eine einzige vollständige Maschine gebildet wird,

welche wir die „vollkommene thermodynamische Maschine" nennen wollen. Nachdem die Konstruktion und die Betätigung dieser Maschine beschrieben sein werden, wird ihre Anwendung erläutert werden, indem wir sie zur Ableitung einer Anzahl der wichtigern Beziehungen der thermodynamischen Chemie benutzen.

2. Die vollkommene thermodynamische Maschine.

Die Figuren 1, 2 und 3 illustrieren verschiedene Typen der Maschine, deren wesentliche Teile die folgenden sind (siehe Fig. 1):

Zwei Reaktionskammern (*E* und *E'*) enthalten das betrachtete System. Jede Kammer ist ein Reservoir (*R* und *R*) von unendlicher Wärmekapazität gesetzt, zwecks Aufrechterhaltung einer konstanten Temperatur innerhalb der Kammern. Jede Kammer ist mit einer Reihe von Zylindern (*A*, *B*, *D*, *A'*, *B'*, *D'* usw.) versehen, welche mit ihr durch geeignete halb durchlässige Wände (*aa*, *a'a'* usw.) in Verbindung stehen. Die Zylinder sind mit reibungslosen Kolben (*A*, *B*, *D*, *A'*, *B'*, *D'* usw.) ausgestattet, von denen einige halbdurchlässig, andere undurchlässig sind. Jedes zusammengehörige Paar von Kolben ist durch eine starre Kolbenstange verbunden und bildet so einen Verbundkolben (*AA'*, *BB'*, *DD'* usw.) Die Kolbenstangen haben die Wärmekapazität Null und sind Nichtleiter der Wärme und der Elektrizität, und die beiden Reservoire *R* und *R'* sind auch sonst voneinander isoliert, so dass zwischen ihnen keine nichtumkehrbare Übertragung von Wärme stattfinden kann. Während der Betätigung

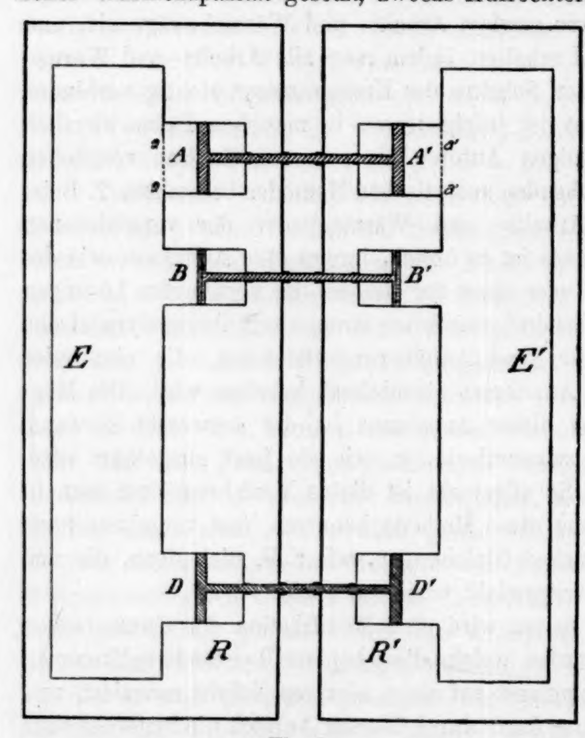


Fig. 1.

der Maschine müssen die folgenden Bedingungen erfüllt sein: Die beiden Reservoire dürfen sich in bezug auf ihre Temperatur nie um mehr als um einen unendlich kleinen Betrag unterscheiden; wenn ein solcher Unterschied existiert, soll die Temperatur von R mit T und diejenige von R' mit $T + dT$ bezeichnet werden. 2. Die Differenz der Drucke gegen die beiden Köpfe eines Verbundkolbens darf nie einen unendlich kleinen Betrag überschreiten; die gegen die Kolben E ausgeübten Drucke werden mit p, P usw. bezeichnet werden, die gegen die Kolben E' ausgeübten mit $p + dp$, $P + dP$ usw. Die Betätigung der Maschine besteht in der Bewegung der Verbundkolben über endliche Strecken, begleitet von entsprechenden Vorgängen, die in den Reaktionskammern vor sich gehen. Andere Bedingungen, die während dieser Betätigung erfüllt sein müssen, sind 3., dass sich jeder Verbundkolben immer so bewegen muss, dass er den Maximalbetrag an äusserer Arbeit leistet, indem gegen ihn ein kompensierender äusserer Druck ausgeübt wird, der der Druckdifferenz an den beiden Kolbenköpfen wesentlich gleich ist, und 4. dass die Geschwindigkeiten der Bewegung sämtlicher Kolben so geregelt werden müssen, dass das Gleichgewicht innerhalb der Reaktionskammern ungestört bleibt. Mit andern Worten, die Maschine muss sich reversibel betätigen.

Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik gelten die beiden folgenden Theoreme hinsichtlich der während der Betätigung der Maschine geleisteten Arbeit.

Theorem I. — Die gesamte während der isothermen Betätigung der Maschine (Temperatur von $R =$ Temperatur von R') geleistete Arbeit ist gleich Null.

Theorem II. — Wenn sich die Maschine als Wärmemaschine betätigt (Temperatur von $R = T$, diejenige von $R' = T + dT$), ist die gesamte geleistete Arbeit gleich $Q\frac{dT}{T}$, wo Q die aus dem Reservoir R' aufgenommene Wärme ist.

Es ist auch zu beachten, dass der algebraische Ausdruck für die während der Betätigung der Maschine von irgend einem Verbundkolben geleistete Arbeit ein positives Vorzeichen haben wird, wenn die Bewegung von rechts nach links, und ein negatives Vorzeichen, wenn die Bewegung von links nach rechts stattfindet. Da eine vollkommene „Betätigung" der Maschine, wie wir den Ausdruck benutzen werden, kein vollkommener Kreis ist, wird es notwendig sein, die Richtigkeit dieser beiden Theoreme zu beweisen. Dies soll in dem nächsten Abschnitt geschehen, in dem auch gewisse andere Einzelheiten betreffs der Konstruktion und Betätigung der Maschine beschrieben werden.

3. Der Dampfdruck einer reinen Substanz.

Das Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit (bzw. Dampf und festem Stoff) in einem System aus einem Bestandteil kann geändert werden: 1. durch Änderung des Gesamtdrucks über der flüssigen (bzw. festen) Phase bei konstanter Temperatur; 2. durch Änderung der Temperatur des Systems, während der Druck über der flüssigen (bzw. festen) Phase konstant gehalten wird, oder 3. durch Änderung der Temperatur des Systems und gleichzeitiges Ändernlassen des Gesamtdrucks über der flüssigen (bzw. festen) Phase in solchem Masse, dass er jederzeit dem Dampfdruck gleich ist. Wir werden von der vollkommenen thermodynamischen Maschine Gebrauch machen, um die getrennten Wirkungen dieser verschiedenen Faktoren auf den Dampfdruck einer reinen Flüssigkeit zu bestimmen. Die Behandlung des Falles eines reinen festen Stoffs ist vollkommen ähnlich.

Der Druckkoeffizient ($T =$ konst.). — Wir werden die in Fig. 1 wiedergegebene Maschine benutzen, jedoch unter Weglassung der Kolben und Zylinder $\boldsymbol{BB'}$. Die Anordnung der Maschine ist die folgende:

Kammer $\boldsymbol{E}$: Gefüllt mit der Flüssigkeit, deren durch die (nur für den Dampf durchlässige) Membran $\boldsymbol{aa}$ wirkender Dampfdruck gegen den Kolben $\boldsymbol{A}$ gleich p ist. Gesamtdruck auf der Flüssigkeit, welcher gegen den Kolben $\boldsymbol{D}$ wirkt, beträgt P. Temperatur von $\boldsymbol{R} = T$.

Kammer $\boldsymbol{E'}$: Genau wie $\boldsymbol{E}$, ausgenommen, dass der gegen den Kolben $\boldsymbol{D'}$ wirkende Gesamtdruck auf der Flüssigkeit $P + dP$, und der auf den Kolben $\boldsymbol{A'}$ wirkende Dampfdruck gleich $p + dp$ ist.

Um die Maschine zu betätigen, lasse man den Kolben $\boldsymbol{AA'}$ sich umkehrbar nach links bewegen, bis ein Mol des Dampfes im Zylinder $\boldsymbol{A}$ sich durch die Membran hindurch in der Kammer $\boldsymbol{E}$ kondensiert, und ein gleiches Volumen v aus der Kammer $\boldsymbol{E'}$ in den Zylinder $\boldsymbol{A'}$ verdampft. Zu gleicher Zeit und mit solcher Geschwindigkeit, dass das Gleichgewicht in keiner Kammer gestört wird, bewegt sich der Kolben $\boldsymbol{DD'}$ reversibel nach rechts über das Volumen V, das von einem Mol der Flüssigkeit unter dem Druck P eingenommen wird. Die von dem Kolben $\boldsymbol{AA'}$ geleistete Arbeit ist vdp, und die von dem Kolben $\boldsymbol{DD'}$ geleistete beträgt $-VdP$. Nach dem zweiten Hauptsatz (d. i. Theorem I) ist die gesamte Arbeit gleich Null, was uns die Gleichung gibt:

$$vdp - VdP = 0, \tag{1}$$

oder:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial P}\right)_T = \frac{V}{v}, \tag{2}$$

eine zuerst von Poynting[1]) erhaltene Gleichung:

[1]) Phil. Mag. [5] **12**, 32 (1881).

Wenn der Dampf den vollkommenen Gasgesetzen gehorcht, nimmt Gleichung (2) die Gestalt an:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial P}\right)_T = \frac{V_0(1-\alpha P)}{RT}, \tag{3}$$

wo V_0 das Molekularvolumen der Flüssigkeit unter dem Druck Null, und α der mittlere Kompressibilitätskoeffizient der Flüssigkeit ist, definiert durch die Gleichung $\alpha = \frac{V_0 - V}{V_0 P}$. Die Gleichung kann jetzt integriert werden. Da die rechte Seite der Gleichung (2) notwendigerweise positiv ist, nimmt der Dampfdruck mit zunehmendem Druck auf der flüssigen Phase immer zu. Der Koeffizient $\left(\frac{\partial p}{\partial P}\right)_T$ ist klein für Temperaturen, die weit von der kritischen Temperatur entfernt sind (so für Wasser bei 0^0 $\left(\frac{\partial p}{\partial P}\right)_{T=273^0} = 3{\cdot}6 \,.\, 10^{-6}$ mm pro Atmosphäre), nimmt aber mit der Temperatur zu und wird bei der kritischen Temperatur gleich 1.

Beweis des Theorems I. — Wir haben bei Aufstellung der Gleichung (1) das Theorem I angenommen. Um die Richtigkeit dieses Theorems für den vorliegenden Fall zu beweisen, ist es nur nötig zu zeigen, dass die Maschine in ihren ursprünglichen Zustand übergeführt werden kann, ohne in der Umgebung irgend eine Restwirkung zurückzulassen. Wenden wir uns daher unserer Maschine nach dem Ende ihrer Betätigung zu, so finden wir, dass, soweit der Dampf in Betracht kommt, der Endzustand des Systems sich von dem ursprünglichen Zustand dadurch unterscheidet, dass wir (in Zylinder A') $1 + dx$ Mole des Dampfes, der das Volumen v unter dem Druck $p + dp$ einnimmt, haben, anstatt (in Zylinder A) 1 Mol Dampf, der das Volumen v unter dem Druck p einnimmt. Dies bedeutet, dass während nur ein Mol der Flüssigkeit in Kammer E gebildet worden ist, $1 + dx$ Mole Flüssigkeit aus Kammer E' verdampft worden sind, wobei dx offenbar durch die Beziehung $dx = \left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_{v,T} dp$ ausgedrückt wird. Aber die Entfernung dieser dx Mole Flüssigkeit aus der Kammer E' würde, falls sie nicht auf irgend eine Weise kompensiert wird, eine entsprechende Änderung des Gesamtdruckes in dieser Kammer hervorrufen, denn wie erinnerlich, bewegt sich der Kolbenkopf D' während der Betätigung der Maschine nur um das Volumen V eines Mols Flüssigkeit unter dem Drucke P und nicht um das Volumen von $1 + dx$ Molen Flüssigkeit unter dem Drucke $P + dP$ nach rechts. Um diese Druckänderung zu verhin-

dern, tritt eine kleine Vorrichtung X (die nicht in der Fig. 1, aber in der Fig. 1a sichtbar ist) während der Betätigung der Maschine in Wirksamkeit und erhält einen konstanten Druck in Kammer E'. Diese Vorrichtung übt den konstanten Druck $P + dP$ auf einen kleinen Hilfskolben π' aus, der während der Betätigung der Maschine allmählich eine solche Menge Flüssigkeit dx' Mole reversibel in Kammer E' einführt, wie sie zur Konstanterhaltung des Druckes $P + dP$ innerhalb dieser Kammer ausreicht. Während dieses Vorganges (den wir aus später anzugebenden Gründen nicht als Teil der „Betätigung“ der Maschine zu betrachten brauchen), gibt die Vorrichtung X die Arbeit $(P + dP) d V'$ ab.

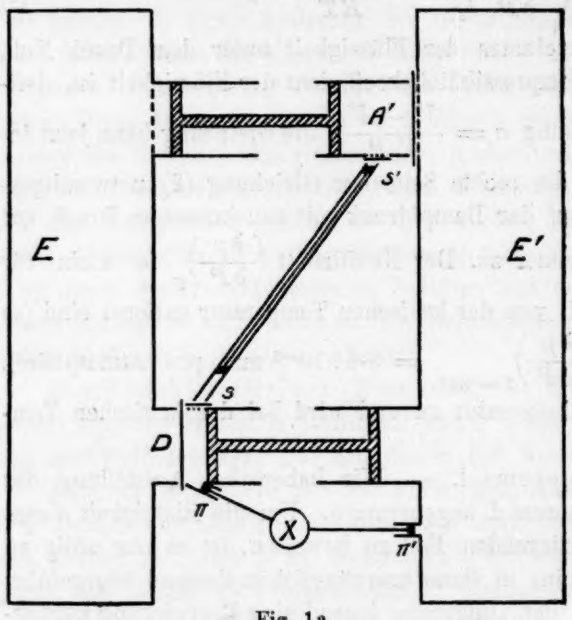


Fig. 1a.

Sobald die „Betätigung“ der Maschine vollendet ist, wirkt sofort eine andere (in Fig. 1a sichtbare) automatische Vorrichtung, um das System in seinen ursprünglichen Zustand zurückzuführen. Diese Vorrichtung besteht aus dem kleinen Verbundkolben ss'. Der Kopf s' ruht gegen einen Schieber, der ihn vom Zylinder A' trennt, und der am Schluss der „Betätigung“ der Maschine zurückgleitet, so dass der Dampfdruck $p \pm dp$ gegen den Kolbenkopf s' wirkt. Unter dem Kolbenkopf s sind dx Mole Dampf beim Druck p enthalten, von dem Zylinder D durch eine halbdurchlässige Membran und einen undurchlässigen Schieber getrennt, welch letzterer beim Zurückgleiten die dx Mole Dampf mit der Flüssigkeit in Zylinder D, mit der der Dampf im Gleichgewicht steht, in Berührung bringt. Die Wirkung der Vorrichtung vollzieht sich folgendermassen: Wenn die „Betätigung“ der Maschine vollendet ist, werden das eine Mol Flüssigkeit im Zylinder D und die $1 + dx$ Mole Dampf im Zylinder A' von dem Rest der Maschine (wie

in Fig. 1a angedeutet) automatisch abgeschnitten; die kleinen Schieber bei s und s' gleiten zurück, und der Kolben ss' bewegt sich abwärts, wobei er dx Mole Dampf aus Zylinder A' herauszieht (infolge wovon der Druck auf p fällt) und dieselben als Flüssigkeit zu dem einen Mol Flüssigkeit im Zylinder D hinzukondensiert. Dadurch wird der Druck der Flüssigkeit auf $P + dP$ gesteigert. Gleichzeitig[1]) bewegt sich der kleine Kolben π, der an der Vorrichtung X befestigt ist, abwärts über das Volumen dV'. Das System befindet sich jetzt in seinem ursprünglichen Zustand, d. h. wir haben 1 Mol Dampf unter dem Druck p und $1 + dx'$ Mole Flüssigkeit unter dem Druck $P + dP$, welches der Zustand der Maschine vor der Betätigung war.

Betrachten wir die bei der Tätigkeit dieser verschiedenen automatischen Vorrichtungen, die dazu dienen, das System in seinen ursprünglichen Zustand zurückzuversetzen, geleistete Arbeit. Der Kolben ss' bewegt sich über das Volumen dv unter dem Druck dp und leistet daher die Arbeit $dp\,dv$; dies ist ein Differential zweiter Ordnung und daher vernachlässigbar. Während der Bewegung des kleinen Kolbens π nimmt die Vorrichtung X die Arbeit $(P + dP)\,dV'$ auf. Das ist aber dieselbe Arbeitsmenge, die sie früher an den Kolben π' abgegeben hatte. Die Betätigung der Vorrichtung X involviert daher keine Arbeit. Die gesamte Arbeit, die zu dem Zurückversetzen des Systems in den ursprünglichen Zustand nach einer „Betätigung" der Maschine erforderlich ist, setzt sich demnach aus Differentialen von höherer als der ersten Ordnung zusammen und kann daher im Vergleich zu der während der „Betätigung" selbst geleisteten Arbeit völlig vernachlässigt werden. Obgleich wir dies nur für den eben betrachteten einfachen Fall als richtig bewiesen haben, so ist klar, dass es auch für jede derartige Maschine zutreffen muss, in der der Intensitätsfaktor irgend einer Energieform in den beiden Kammern, infolge einer Differenz dP der auf den Kammern lastenden Gesamtdrucke verschieden ist, und deren Betätigung darin besteht, dass eine oder mehrere Substanzen aus der einen Kammer entfernt und in die andere gepresst werden, mit Hilfe von Verbundkolben, die sich ähnlich wie in dem eben betrachteten Falle bewegen. Theorem I ist daher richtig.

Der Temperaturkoeffizient ($P =$ konst.). — Wir wollen jetzt die Wirkung von Temperaturänderungen auf den Dampfdruck einer Flüssigkeit, die sich unter konstantem äussern Druck P befindet, be-

---

[1]) Streng genommen sollte die Bewegung des Kolbens π nicht beginnen, bis ein solcher Teil der dx Mole nach D gepresst worden ist, dass er genügt, den Druck auf $P + dP$ zu erhöhen.

trachten, Änderungen, wie sie z. B. beim Erhitzen der Flüssigkeit in einem offenen, dem Atmosphärendruck ausgesetzten Gefässe auftreten würden. Wie im vorigen Fall werden wir uns der Maschine 1 unter Weglassung der Zylinder BB' bedienen. Die Anordnung ist die folgende:

Kammer E: Gefüllt mit der Flüssigkeit, deren Dampfdruck durch die halbdurchlässige (d. h. nur für den Dampf durchlässige) Membran gegen den Kolben A wirkt und gleich p ist. Gesamtdruck auf der Flüssigkeit, der gegen Kolben D wirkt, ist gleich P. Temperatur von $R = T$.

Kammer E': Ganz wie E, ausgenommen dass die Temperatur von R' gleich $T + dT$ ist, und der gegen den Kolben A' wirkende Dampfdruck $p + dp$ beträgt.

Die Betätigung der Maschine gleicht derjenigen im vorhergehenden Falle. Kolben AA' bewegt sich umkehrbar nach links unter dem Druck dp, bis ein Mol des Dampfes im Zylinder A in E hineinkondensiert ist, und ein gleiches Volumen aus E' in den Zylinder A' verdampft ist. Kolben DD' bewegt sich nach rechts unter dem Druck Null über das Volumen V, das von einem Mol der Flüssigkeit in E eingenommen wird. Die vom Kolben AA' geleistete Arbeit ist vdp, die durch den Kolben DD' geleistete beträgt Null. Wir haben daher nach dem zweiten Hauptsatz (d. i. Theorem II):

$$vdp = L_P \frac{dT}{T}, \tag{4}$$

oder:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_P = \frac{L_P}{vT}, \tag{5}$$

eine früher von Lewis[1]) erhaltene Gleichung.

L_P, die aus dem Reservoir R' aufgenommene Wärme, ist die molekulare Verdampfungswärme der Flüssigkeit unter konstantem Druck. Da dies eine positive Grösse ist, nimmt der Dampfdruck immer mit steigender Temperatur zu. Wenn sich der Dampf wie ein vollkommenes Gas verhält, kann man in Gleichung (5) $v = \frac{RT}{p}$ setzen, wodurch wir erhalten:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_P = \frac{L_p}{RT^2}. \tag{6}$$

Um zu integrieren, ist es nur nötig, L_P als Funktion von T auszudrücken, was leicht mit Hilfe der thermodynamischen Beziehung:

$$\frac{\partial L_P}{\partial T} = c_p - C_P, \tag{7}$$

[1]) Proc. Amer. Acad. **37**, 53 (1901); Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 205 (1901).

wo c_p und C_P die molekularen Wärmekapazitäten von Dampf, bzw. Flüssigkeit bei konstantem Druck sind, geschehen kann[1]).

Beweis von Theorem II. Kehren wir nun zu unserer Maschine zurück, und vergleichen wir ihren Endzustand mit ihrem Anfangszustand. Was den Dampf anbetrifft, so haben wir (in Zylinder A') $1 + dx$ Mole Dampf, die das Volumen v bei der Temperatur $T + dT$ und dem Druck $p + dp$ einnehmen, anstatt dass wir (in Zylinder A) 1 Mol Dampf bei der Temperatur T und dem Druck p haben. dx ist durch die Gleichung $dx = \left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_{v,T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{v,P} dT$ definiert und kann im allgemeinen sowohl positiv wie negativ sein, da das zweite Glied dieses Ausdruckes wesentlich negativ ist. $1 + dx$ Mole Flüssigkeit sind demnach während der Betätigung aus der Kammer E' verdampft, und um eine daraus sich ergebende Druckänderung in dieser Kammer zu verhindern, wirkt die automatische Vorrichtung X gerade wie in dem vorhergehenden Falle und führt dx Mole Flüssigkeit in E' ein, zum Ersatz derjenigen, die in dem Zylinder A' verdampft. Dabei leistet sie die Arbeit PdV.

Nach Schluss der Betätigung der Maschine werden die $1 + dx$ Mole Dampf von Zylinder A' abgetrennt und in das Reservoir R gebracht, worauf die Temperatur auf T zurückkehrt. Mittels des Kolbens ss' (Fig. 1a) werden dann dx Mole davon entfernt, worauf sein Druck auf p fällt und zu dem einen Mol Flüssigkeit hinzukondensiert, das von Kammer E abgetrennt worden ist, und dessen Druck dadurch auf $P + dP$ erhöht wird. Die bei dieser Operation in Frage kommende Arbeit ist die vom Kolben ss' geleistete, die gleich $dp\,dv$ ist. Das eine Mol Flüssigkeit wird jetzt in das Reservoir R' gebracht (worauf seine Temperatur auf $T + dT$ zurückkehrt) und wird mit der Vorrichtung X verbunden, welche dx Mole davon entfernt, worauf der Druck auf P fällt. Das ganze System ist jetzt in seinem ursprünglichen Zustand. Die von der Vorrichtung X bei diesem letzten Schritt aufgenommene Arbeit ist PdV, derselbe Betrag, den sie vorher abgab. Daher lässt die Zurückführung des Systems in seinen ursprünglichen Zustand nach der Betätigung der Maschine keine Restwirkungen in der Umgebung übrig, sofern die Arbeit in Betracht kommt. Was die während der Zurückführung aus dem Reservoir R' aufgenommene Wärme anbetrifft, so ist klar, dass, da die Temperaturänderung unendlich klein ist, die absor-

[1]) Gleichung 7 enthält auch die Annahme, dass sich der Dampf wie ein vollkommenes Gas verhält. Die rein thermodynamische Gleichung für den Temperaturkoeffizienten von L_P ist:

$$(\partial L_P / \partial T)_P = c_p - C_P + L_P / T - (L_P / v)(\partial v / \partial T)_p. \qquad (7\,a)$$

bierte Wärmemenge eine Differentialgrösse sein muss, und daher im Vergleich zu der endlichen Wärmemenge L_P, die während der Betätigung der Maschine aufgenommen wird, vernachlässigt werden kann. Theorem II ist daher richtig.

Diese beiden Beispiele genügen, um zu zeigen, dass die Zurückführung des Systems in seinen ursprünglichen Zustand nach der Betätigung der Maschine keine Arbeits- oder Wärmegrössen involviert, die in Betracht gezogen werden müssen. Die ganze effektive Arbeit des Vorganges wird daher ausschliesslich durch die Verbundkolben der Maschine geleistet, und wir können deshalb in Zukunft unsere Betrachtungen lediglich auf diese Kolben beschränken, und die Theoreme I und II direkt auf sie anwenden. Es wird vorausgesetzt, dass die verschiedenen beschriebenen automatischen Vorrichtungen zur Zurückführung des Systems in seinen ursprünglichen Zustand einen Teil jeder Maschine bilden, da indessen ihre Wirksamkeit keine Arbeit einschliesst, wird es nicht notwendig sein, ihnen in Zukunft irgendwelche Aufmerksamkeit zuzuwenden.

Der Temperaturkoeffizient ($P = p$). — Die latente Verdampfungswärme einer Flüssigkeit wird in der Regel durch Kondensieren des Dampfes der siedenden Flüssigkeit (in einem Kalorimeter) bestimmt. Unter diesen Bedingungen verdampft die Flüssigkeit immer, nicht unter konstantem Druck bei allen Temperaturen, sondern unter ihrem eigenen Dampfdruck bei jeder Temperatur. Der Temperaturkoeffizient des Dampfdruckes unter diesen Bedingungen kann bei Benutzung der in Fig. 1 dargestellten Maschine sofort niedergeschrieben werden. Die Anordnung ist genau wie im vorhergehenden Fall, ausgenommen, dass der Druck gegen Kolben D gleich p und derjenige gegen Kolben D' gleich $p + dp$ ist. Die Operation ist die gleiche wie vorher, und wir erhalten sofort die Beziehung:

$$v\,dp - V\,dp = L_p \frac{dT}{T}, \tag{8}$$

oder:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{P=p} = \frac{L_p}{(v - V)\,T}, \tag{9}$$

welches die bekannte Clausius-Clapeyronsche Gleichung ist.

L_P und L_p, die latenten Verdampfungswärmen einer Flüssigkeit unter dem Druck P, bzw. unter ihrem eigenen Dampfdruck p, werden nicht sehr verschieden sein, es sei denn, dass der Unterschied zwischen P und p gross ist, oder der Unterschied zwischen v und V klein ist. Im Falle des Wassers z. B. könnte, wenn $P = 1$ Atmosphäre ist, der Unterschied zwischen L_P und L_p für gewöhnliche Temperaturen niemals 0·005% übersteigen. Für gewöhnlich wird L_p experimentell be-

stimmt, aber A. W. Smith[1]) hat neuerdings eine sehr genaue Bestimmung von L_P ausgeführt, indem er Luft durch Wasser leitete, dessen Temperatur durch elektrische Heizung konstant gehalten wurde.

Gleichgewicht fest—flüssig. — Durch Füllen der Kammern der Maschine mit einem reinen festen Stoff und der Zylinder mit der mit ihm im Gleichgewicht stehenden Flüssigkeit können wir die Wirkungen der Temperatur und des Druckes auf ein solches System studieren, auf genau die gleiche Weise, wie für das oben beschriebene Gleichgewicht flüssig—gasförmig oder fest—gasförmig, und die erhaltenen Gleichungen besitzen dieselbe Gestalt wie die eben abgeleiteten.

4. Das homogene physikalische Gemisch.

In diesem Abschnitt werden wir uns der vollkommenen thermodynamischen Maschine bedienen, um die Gleichungen abzuleiten, die die Wirkungen von Druck, Zusammensetzung und Temperatur auf die Partialdampfdrucke und die osmotischen Drucke für ein beliebiges homogenes, physikalisches Gemisch zum Ausdruck bringen. Bevor wir indessen die Ableitungen vornehmen, wird es notwendig sein, den Ausdruck „osmotischer Druck", wie wir ihn benutzen werden, genau zu definieren.

Betrachten wir ein beliebiges homogenes flüssiges Gemenge von n Komponenten (A, B, C usw.) unter dem äussern Druck P. Wir wollen nun irgend einen der Bestandteile, z. B. A, in reinem flüssigen Zustand nehmen und einem solchen äussern Druck P_A aussetzen, dass sein Dampfdruck seinem Partialdampfdruck im Gemisch gleich sein soll. Wenn jetzt die reine Flüssigkeit A durch eine nur für A durchlässige Membran mit dem Gemisch in Verbindung gebracht wird, so wird sich das System hinsichtlich des Durchganges von A nach oder aus dem Gemisch im Gleichgewicht befinden. Der Unterschied zwischen den Drucken P_A und P wird der osmotische Druck genannt. Für die einfachste Art von Gemischen hängt er für einen gegebenen Wert von T und P nur von dem spezifischen Volumen und der Kompressibilität des reinen Stoffes A und von seinem Molenbruch im Gemisch ab. Es wird daher zweckmässiger erscheinen, von dieser Druckdifferenz als vom „osmotischen Druck" des Stoffes A zu sprechen, da sie im wesentlichen durch die Eigenschaften dieses Stoffes bestimmt wird. Hauptsächlich aus geschichtlichen Gründen ist es indessen üblich, diese Druckdifferenz als die „osmotischen Drucke" aller andern Komponenten des Gemisches mit Ausnahme des Stoffes A, zu bezeichnen. Im fol-

[1]) Phys. Rev. **25**, 145 (1907).

genden ist es wesentlich, dass diese Differenz direkt auf den Stoff bezogen werden soll, der in reinem, flüssigem Zustand vorhanden ist, und wir werden daher von ihr als von dem „auf A als Lösungsmittel bezogenen osmotischen Druck", oder kurz, als von dem „auf A bezogenen osmotischen Druck" reden. In einem beliebigen (gasförmigen, flüssigen oder festen) Gemisch ist daher der osmotische Druck Π_A, bezogen auf einen beliebigen Bestandteil A, definiert durch die Gleichung $\Pi_A = P - P_A$, wo P der äussere Druck auf dem Gemisch und P_A der äussere Druck auf dem reinen Stoff A (im selben Aggregatzustand) ist, wenn sich dieser Stoff A durch ein nur für ihn durchlässiges Mittel mit dem Gemisch im Gleichgewicht befindet[1]).

Die folgende Behandlung ist, ebenso wie die erhaltenen Gleichungen, in gleicher Weise auf ein festes, flüssiges oder gasförmiges homogenes, physikalisches Gemisch von einer beliebigen Zahl von Komponenten anwendbar, aber bei der Entwicklung unserer Gleichungen werden wir es zweckmässig finden, unsere Aufmerksamkeit einem homogenen flüssigen Gemisch von etwa vier Bestandteilen zuzuwenden. Die Zusammensetzung des Gemisches wird durch die Gleichung $N_A + N_B + N_M + N_N = 1$ ausgedrückt, wo N_X den Molenbruch irgend eines Bestandteiles X bedeutet. Der Molenbruch irgend eines Bestandteils (A z. B.) wird durch die Gleichung $N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_M + n_N}$ definiert, wo n_A, n_B usw. die Anzahl der Mole der verschiedenen Bestandteile in einer gegebenen Menge des Gemisches darstellen.

Der Druckkoeffizient ($N, T =$ konst.) — 1. Dampfdrucke: Bei Verwendung der in Fig. 2 abgebildeten Maschine ist die Anordnung die folgende (Temperatur von $\boldsymbol{R}$ = Temperatur von $\boldsymbol{R}' = T$):

Kammer $\boldsymbol{E}$: Gefüllt mit dem flüssigen Gemisch unter dem Gesamtdruck P, ausgeübt mittels des Kolbens $\boldsymbol{D}$. Die Partialdampfdrucke der verschiedenen Bestandteile (von denen jeder durch eine nur für seinen eigenen Dampf durchlässige Wand wirkt) sind p_A, wirkend gegen Kolben $\boldsymbol{A}$, p_B gegen $\boldsymbol{B}$, p_M gegen $\boldsymbol{M}$ und p_N gegen $\boldsymbol{N}$.

Kammer $\boldsymbol{E}'$: Gefüllt mit dem flüssigen Gemisch unter dem Gesamtdruck $P + dP$, welcher vom Kolben $\boldsymbol{D}'$ ausgeübt wird; die Partialdampfdrucke sind $p_A + dp_A$, wirkend gegen Kolben $\boldsymbol{A}'$, $p_B + dp_B$ gegen $\boldsymbol{B}'$, $p_M + dp_M$ gegen $\boldsymbol{M}'$ und $p_N + dp_N$ gegen $\boldsymbol{N}'$.

---

[1]) Diese Definition ist wesentlich dieselbe wie die von A. A. Noyes gegebene. Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 707 (1900). Ihre Vorzüge gegenüber der gebräuchlichern werden sich im weitern Verlauf der Arbeit zeigen.

Am Anfang der Operation befindet sich jeder der vier Dampfkolben am rechten Ende seines Spielraumes, so dass die Kolbenköpfe A', B', M' und N' mit den die Zylinder von der Kammer E' trennenden halbdurchlässigen Membranen in Berührung stehen. Die Betätigung der Maschine besteht in der gleichzeitigen Bewegung aller vier Dampfkolben nach links bis 1 Mol des Gemisches aus E' verdampft und in E verdichtet worden ist. Gleichzeitig bewegt sich Kolben DD' nach rechts über das Volumen $(\Sigma \overline{V})$ von einem Mol des flüssigen Gemisches. Nach dem zweiten Hauptsatz (Theorem I) ist die gesamte Arbeit gleich Null, so dass wir die Gleichung haben:

$$N_A v_A dp_A + N_B v_B dp_B + N_M v_M dp_M + N_N v_N dp_N - (\Sigma \overline{V})\, dP = 0, \quad (10)$$

oder:

$$\left(\frac{N_A v_A \partial p_A + N_B v_B \partial p_B + N_M v_M \partial p_M + N_N v_N \partial p_N}{\partial P}\right)_{N,T} = (\Sigma \overline{V}), \quad (11)$$

welche wir der Kürze halber in der Gestalt:

$$[(\Sigma N_A v_A \partial p_A)/\partial P]_{N,T} = (\Sigma \overline{V}) \quad (12)$$

schreiben werden.

In diesen Gleichungen ist v_X das Volumen von einem Mol der Substanz X im Dampfzustand unter dem Druck p_X.

2. Osmotische Drucke: Wenn die Zylinder die reinen Komponenten in flüssigem Zustand anstatt im gasförmigen Zustand enthalten, sind die respektiven Partialdrucke osmotische Drucke anstatt Dampfdrucke und lässt man die Maschine sich wie vorher betätigen, so kann man sofort die Gleichung:

$$[\Sigma N_A V_A \partial \Pi_A)/\partial P]_{N,T} = -(\Sigma N \overline{V}) \quad (13)$$

niederschreiben, wo V_A, V_B, usw. die Molekularvolumina der reinen Stoffe A, B usw. im flüssigen Zustand unter den Drucken $P - \Pi_A$, bzw. $P - \Pi_B$ usw. bedeuten[1]).

Der Zusammensetzungskoeffizient (P, $T =$ konst.). — 1. Dampfdrucke: Wir wollen jetzt dazu übergehen, die Wirkung einer geringen

[1]) Der Ausdruck $(\Sigma N \overline{V})$ ist zur Bezeichnung des Volumens von einem Mol des Gemisches gewählt worden, da dieses Volumen als gleich der Summe der Partialvolumina der Komponenten, wie sie durch die Gleichung $N_A \overline{V}_A + N_B \overline{V}_B + N_M \overline{V}_M + N_N \overline{V}_N = \Sigma N \overline{V}$ ausgedrückt wird, angesehen werden kann. In dieser Gleichung bedeuten $\overline{V}_A$, $\overline{V}_B$ usw. die Partialmolekularvolumina der entsprechenden Komponenten im Gemisch. Das Partialmolekularvolumen eines Bestandteiles ist gleich der Zunahme des Volumens einer unendlichen Menge des Gemisches, wenn 1 Mol des Bestandteils zugefügt wird. Ähnliche Beziehungen können für die in den Gleichungen (18) und (19) auftretenden Grössen $(\Sigma N \overline{L})$ und $(\Sigma N \overline{D})$ angegeben werden.

Änderung der Zusammensetzung des Gemisches auf die Partialdrucke seiner Bestandteile zu bestimmen. Wir wollen den Molenbruch des Bestandteils A, z. B. von N_A auf $N_A + dN_A$ ändern. Die Anordnung der Maschine ist genau wie im vorhergehenden, ausgenommen, dass der Gesamtdruck, der gegen D und D' wirkt für beide Kammern P beträgt, da die Unterschiede dp in den Partialdampfdrucken auf dem Umstand beruhen, dass die Zusammensetzung des Gemisches in Kammer E' durch den Zusatz von dN_A Molen von A geändert worden ist. Die Betätigung der Maschine ist genau wie oben, und wir haben nach dem zweiten Hauptsatz (Theorem I):

$$N_A v_A dp_A + N_B v_B dp_B + N_M v_M dp_M + N_N v_N dp_N = 0, \quad (14)$$

oder:

$$[(\Sigma N_A v_A \partial p_A)/\partial N_A]_{P,T} = 0. \quad (15)$$

2. Osmotische Drucke: Wie im vorhergehenden Falle gibt uns, wenn die Zylinder die reinen flüssigen Komponenten enthalten, die Betätigung der Maschine die Gleichung:

$$-[(\Sigma N_A V_A \partial \Pi_A)]_{P,T} = 0. \quad (16)$$

Der Temperaturkoeffizient ($P, N =$ konst.). — 1. Dampfdrucke: Die Anordnung und Betätigung der Maschine ist genau, wie im vorhergehenden Fall, ausgenommen, dass die Zusammensetzung in beiden Kammern die gleiche ist, und die Temperatur von $R = T$ und diejenige von $R' = T + dT$. Der zweite Hauptsatz (Theorem II) gibt uns sofort die Beziehung:

$$N_A v_A dp_A + N_B v_B dp_B + N_M v_M dp_M + N_N v_N dp_N = (\Sigma N\overline{L}) dT/T, \quad (17)$$

oder:

$$[(\Sigma N_A v_A \partial p_A)/\partial T]_{P,N} = (\Sigma N\overline{L})/T, \quad (18)$$

wo $(\Sigma N\overline{L})$ die latente Verdampfungswärme eines Moles des Gemisches bei konstantem Druck und konstanter Zusammensetzung ist[1]).

2. Osmotische Drucke: Mit den reinen Flüssigkeiten in den Zylindern erhalten wir die Gleichung:

$$-[(\Sigma N_A V_A \partial \Pi_A)/\partial T]_{P,N} = (\Sigma N\overline{D})/T, \quad (19)$$

wo $(\Sigma N\overline{D})$ die latente Wärme der Trennung eines Moles des Gemisches in seine reinen flüssigen Bestandteile unter Gleichgewichtsbedingungen ist. Ihre genaue Bedeutung geht deutlich aus der Betätigung der Maschine hervor[1]).

Diskussion. Die Gleichungen, die wir eben abgeleitet haben, involvieren nichts anderes als die beiden Sätze der Thermodynamik, und sie enthalten den gesamten Aufschluss, den die Thermodynamik

---

[1]) Vgl. Anmerkung auf voriger Seite.

allein hinsichtlich der zwischen den Partialdampfdrucken oder den osmotischen Drucken für ein homogenes Gemisch bestehenden Beziehungen zu liefern vermag. Wir werden in der vorliegenden Abhandlung diese wichtigen Gleichungen nicht weiter erörtern, obgleich sich viele interessante Beispiele für ihre Umformung und Anwendung auf besondere Fälle bieten. Es wird genügen, hier zu bemerken, dass, wenn die Dämpfe sich wie vollkommene Gase verhalten, die Dampfdruckgleichungen die Gestalt annehmen:

$$[(\Sigma N_A \partial \ln p_A) / \partial P]_{N,T} = (\Sigma N\overline{V}) / RT, \tag{20}$$

$$[(\Sigma N_A \partial \ln p_A) / \partial N_X]_{P,T} = 0, \tag{21}$$

und:

$$[(\Sigma N_A \partial \ln p_A) / \partial T]_{N,P} = (\Sigma N\overline{L}) / RT^2. \tag{22}$$

Die Gleichung von Duhem-Margules für die Partialdampfdrucke eines binären Gemisches ist eine Form von Gleichung (21). Man wird bemerken, dass die in Abschnitt (1) abgeleiteten Gleichungen für einen reinen Stoff spezielle Formen dieser Gleichungen für ein Einkomponentensystem sind.

Dadurch, dass wir die beiden Kammern unserer Maschine von unendlich grossem Volumen machen und nur einen Bestandteil entfernen, können wir die folgenden Gleichungen erhalten für den Partialdampfdruck oder partialosmotischen Druck bezogen auf eine Komponente allein:

$$\left(\frac{\partial p_A}{\partial P}\right)_{N,T} = \frac{\overline{V}_A}{v_A} \tag{23}$$

$$\left(\frac{\partial \Pi_A}{\partial P}\right)_{N,T} = \frac{-\overline{V}_A}{V_A} \tag{23a}$$

$$\left(\frac{\partial p_A}{\partial T}\right)_{N,P} = \frac{\overline{L}_A}{v_A T} \tag{24}$$

$$\left(\frac{\partial \Pi_A}{\partial T}\right)_{N,P} = \frac{-\overline{D}_A}{V_A T} \tag{24a}$$

Man wird das Nichtvorhandensein einer Gleichung für einen Bestandteil, die der Gleichung (15) entspricht, bemerken. Die Thermodynamik allein ist ausserstande, andern Aufschluss über die Änderungen des Partialdampfdruckes (oder osmotischen Druckes) eines Bestandteiles eines Gemisches mit der Änderung der Zusammensetzung des Gemisches zu liefern, als er in Gleichung (15) enthalten ist[1].

Da $\overline{V}_A$ sowohl positiv wie negativ sein kann[2]), kann der Partialdampfdruck eines Bestandteiles eines Gemisches im Gegensatz zum Dampfdruck eines reinen Stoffes (siehe S. 391), durch Erhöhung des Gesamtdruckes über dem Gemisch in einigen Fällen erhöht, in andern

[1]) Siehe indessen Story, Zeitschr. f. physik. Chemie 71, 138 (1910).

[2]) Anmerkung 1 auf S. 399.

vermindert werden. L_A, die partielle molekulare Verdampfungswärme eines beliebigen Bestandteiles A, ist die Wärmemenge, die aufgenommen wird, wenn ein Mol A aus einer unendlichen Menge des Gemisches reversibel verdampft wird. Wenn der Dampf den Gasgesetzen vollkommen gehorcht, wird (24):

$$\left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial T}\right)_{N,P} = \frac{L_A - D_A}{RT^2}, \qquad (25)$$

wo L_A die molekulare Verdampfungswärme der reinen Flüssigkeit A bedeutet, und D_A diejenige Wärmemenge ist, die aufgenommen wird, wenn ein Mol der Flüssigkeit A mit einer unendlichen Menge des Gemisches vermischt wird. — D_A ist offenbar die gewöhnliche molekulare Verdünnungswärme einer Lösung bei der Verdünnung mit einer ihrer Komponenten, A. Die Gleichung enthält jetzt nur Grössen, die leicht gemessen werden können.

Auf ähnliche Weise kann Gleichung (24a) für den Temperaturkoeffizienten des osmotischen Druckes in eine praktischere Form gebracht werden, wenn wir D_A durch $(-D_A - \Pi_A V_A)$ ersetzen, welches ihm nach dem ersten Hauptsatz gleich ist. Wollen wir die Verdünnungswärme auf die Volumeneinheit des Lösungsmittels beziehen, anstatt auf ein Mol, so haben wir $q = -\frac{D_A}{V_A}$, und Gleichung (24a) nimmt die bekannte Gestalt der Helmholtzschen Gleichung an:

$$\left(\frac{\partial \Pi_A}{\partial T}\right)_{P,N} = \frac{\Pi - q}{T}. \qquad (26)$$

5. Chemisches Gleichgewicht: A. Homogenes.

Betrachten wir ein chemisches Gleichgewicht, ausgedrückt durch die Gleichung:

$$aA + bB + \cdots \rightleftarrows mM + nN + \cdots, \qquad (27)$$

wo a Mole des Stoffes A mit b Molen des Stoffes B usw. reagieren, um m Mole des Stoffes M und n Mole des Stoffes N, usw. zu liefern. Die miteinander reagierenden Stoffe sind in jeder homogenen Phase miteinander im Gleichgewicht, und es können auch in der Phase entweder gar keine oder mehrere Substanzen, die an der Reaktion nicht beteiligt sind, anwesend sein, z. B. ein Lösungsmittel oder ein indifferentes Gas. Wie im vorhergehenden Abschnitt ist die Zusammensetzung der Phase durch die Gleichung dargestellt:

$$N_A + N_B + \cdots + N_M + N_N + \cdots + N_1 + N_2 + \cdots = 1, \qquad (28)$$

wo N_X den Molenbruch des Bestandteiles X bedeuten, und die Zahlensuffixe sich auf Stoffe beziehen, die sich am chemischen Gleichgewicht nicht beteiligen.

Unsere Aufgabe ist, zu bestimmen, in welcher Richtung und in welchem Masse das chemische Gleichgewicht verschoben wird 1. durch Erhöhung der Konzentration (d. h. des Molenbruches) der einen der reagierenden Substanzen, 2. durch Erhöhung des Gesamtdruckes auf der Phase und 3. durch Erhöhung der Temperatur des Systems. Bei der Ableitung unserer Fundamentalgleichungen wird es einfacher sein, unsere Aufmerksamkeit hauptsächlich einer besondern Phase zuzuwenden, und wir werden eine gasförmige Phase wählen, die ausser den reagierenden Stoffen auch ein indifferentes Gas enthält, welches wir Bestandteil I nennen werden. Es würde einem Lösungsmittel entsprechen, wenn wir eine flüssige oder feste Lösung behandeln würden.

[Die Behandlung des chemischen Gleichgewichtes in einer homogenen flüssigen oder festen Phase ist ganz ähnlich, da es nur nötig ist, den Partialdampfdruck p_X durch den osmotischen Druck Π_X zu ersetzen. Es wird daher in der folgenden Behandlung genügen, parenthetisch (in eckigen Klammern) die erforderlichen Änderungen in dem Prozess und den entsprechenden Gleichungen anzugeben.]

Anordnung der Maschine. Wir werden uns der in Fig. 2 wiedergegebenen Maschine bedienen. Die Anordnung ist die folgende:

Kammer $\boldsymbol{E}$: Gefüllt mit dem gasförmigen Gemisch, wie es oben beschrieben wurde, so dass die Zusammensetzung des Gemisches durch die Gleichung dargestellt wird:

$$N_A + N_B + \cdots + N_M + N_N + \cdots N_1 = 1.$$

Die Stoffe $A, B.., M, N..$ stehen im chemischen Gleichgewicht, das ausgedrückt wird durch die Gleichung:

$$aA + bB + \cdots \rightleftarrows mM + nN + \cdots.$$

Die Partialdrucke der an dem chemischen Gleichgewicht teilnehmenden Substanzen wirken durch geeignete halbdurchlässige Wände gegen die Kolben in folgender Weise: p_A gegen Kolben $\boldsymbol{A}$, p_B gegen Kolben $\boldsymbol{B}$, p_M gegen Kolben $\boldsymbol{M}$, p_N gegen Kolben $\boldsymbol{N}$. Der Gesamtdruck auf dem System wird durch Kolben $\boldsymbol{D}$ ausgeübt.

Kammer $\boldsymbol{E'}$: In jeder Hinsicht der Kammer $\boldsymbol{E}$ analog, ausgenommen, dass das Gleichgewicht durch irgend einen Grund etwas verschoben worden ist, so dass die Partialdrucke in dieser Kammer geworden sind: $p_A + dp_A$ gegen Kolben $\boldsymbol{A'}$, $p_B + dp_B$ gegen $\boldsymbol{B'}$ usw.

[Für eine flüssige (bzw. feste) Phase in der Kammer werden die Zylinder mit den reinen Stoffen A, B, M, N usw. im flüssigen (bzw. festen) Zustand gefüllt, und die Drucke auf den Kolben sind osmotische Drucke Π_A und $\Pi_A + d\Pi_A$, Π_B und $\Pi_B + d\Pi_B$ usw.]

Die Betätigung der Maschine besteht in der Bewegung der Kolben AA' und BB' nach links, bis a Mole von A und b Mole von B nach E hineingepresst und aus E' herausgesogen worden sind, und in der gleichzeitigen Bewegung der Kolben MM' und NN' nach rechts, wodurch m Mole von M und n Mole von N aus E entfernt werden (so schnell, als deren Bildung durch die Reaktion von A und B, die durch die Kolben AA' und BB' eingeführt werden, erfolgt), und wodurch sie nach E' eingepresst werden (so schnell, als sie gebraucht werden, um durch Reaktion das A und das B, die durch die Kolben AA', BB' entfernt werden, zu ersetzen). Das Gleichgewicht wird in keiner Kammer gelöst. Die von den Kolben AA', BB', MM' und NN' geleistete Arbeit ist:

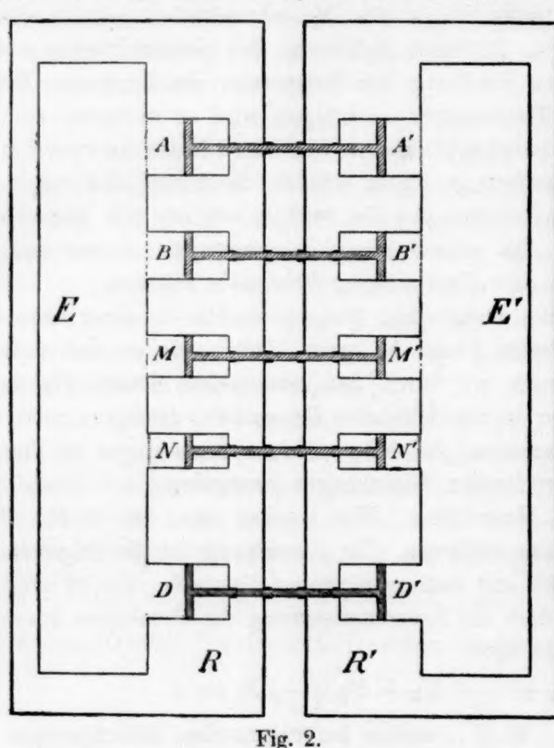


Fig. 2.

$$av_A dp_A + bv_B dp_B + \cdots - mv_M dp_M - nv_N dp_N - \cdots,$$

oder kürzer:

$$\Sigma \pm av_A dp_A \text{ [für flüssig oder fest } \Sigma \mp a V_A d\Pi_A].$$

Das Zeichen $\pm$ bedeutet, dass die auf die reagierenden Stoffe Bezug habenden Glieder mit einem positiven Zeichen zu nehmen sind und die auf die Reaktionsprodukte bezüglichen mit einem negativen.

Nach dem zweiten Hauptsatz (Theoreme I und II) ist diese Arbeit (1) gleich Null oder (2) gleich $Q\frac{dT}{T}$, je nachdem die Gleichgewichtsverschiebung in Kammer E' (1) durch eine Änderung der Zusammensetzung oder des Gesamtdruckes oder (2) durch eine Temperaturänderung bewirkt worden ist. Wir werden jeden Effekt für sich betrachten.

Die Zusammensetzungs- und Druckkoeffizienten ($P, T =$ konst. oder $N, T =$ konst.). — Wir halten den Geamtdruck und die Temperatur in E und E' konstant und verschieben das Gleichgewicht in E' durch Änderung des Molenbruches von (etwa) A von N_A auf $N_A + dN_A$; oder wir halten die Zusammensetzung und die Temperatur sowohl in E wie in E' konstant und ändern mittels des Kolbens D' den Gesamtdruck in E' von P auf $P + dP$. In beiden Fällen gibt uns die Betätigung der Maschine sofort die Gleichung:

$$a v_A dp_A + b v_B dp_B + \cdots - m v_M dp_M - n v_N dp_N - \cdots = 0 \qquad (29)$$

oder:

$$\left(\frac{\Sigma \pm a v_A \delta p_A}{\delta N_A}\right)_{P,T} = 0, \quad (30) \qquad \left[\left(\frac{\Sigma \mp a V_A \delta \Pi_A}{\delta N_A}\right)_{P,T} = 0, \quad (30a)\right]$$

$$\left(\frac{\Sigma \pm a v_A \delta p_A}{\delta P}\right)_{T,[N=f(P)]} = 0, \quad (31) \qquad \left[\left(\frac{\Sigma \mp a V_A \delta \Pi_A}{\delta P}\right)_{T,[N=f(P)]} = 0. \quad (31a)\right]$$

Diese Gleichungen enthalten alles, was uns die Thermodynamik allein über ein chemisches Gleichgewicht bei konstanter Temperatur lehren kann. Um weiter gelangen zu können, ist es notwendig, die funktionelle Beziehung zwischen p und v für das betrachtete System zu kennen. Zur Illustration wollen wir annehmen, dass diese Beziehung $pv = RT$, d. i. das vollkommene Gasgesetz, ist. Setzen wir in Gleichung (29) für jeden Stoff $v_X = \frac{RT}{p_X}$, so ergibt sich die Gleichung:

$$RT d \ln \frac{p_A^a \cdot p_B^b \cdots}{p_M^m \cdot p_N^n \cdots} = 0. \qquad (32)$$

Diese Gleichung kann offenbar nur richtig sein, wenn:

$$\frac{p_A^a \, p_B^b \cdots}{p_M^m \, p_N^n \cdots} = \text{konst.} = K_p, \qquad (33)$$

welches die mathematische Formulierung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung in Ausdrücken der Partialdrucke ist. Es kann auch durch Molenbrüche oder Volumenkonzentrationen ausgedrückt werden, indem man in Gleichung (33) $p_X = N_X P$, bzw. $p_X = C_X RT$ substituiert, wodurch man erhält:

$$\frac{N_A^a \cdot N_B^b \cdots}{N_M^m \cdot N_N^n \cdots} = K_p P^{\Delta x} (= K_N \text{ für konstantes } P), \qquad (34)$$

und:

$$\frac{C_A^a \cdot C_B^b \cdots}{C_M^m \cdot C_N^n \cdots} = K_p (RT)^{\Delta x} = K_C. \qquad (35)$$

wo Δx — die Änderung der Anzahl der Mole, die durch die Reaktion bewirkt wird — gesetzt wird für $(m + n + \cdots - a - b - \cdots)$.

Es ist aus dem Vorgehenden klar ersichtlich, dass das Massenwirkungsgesetz für eine gasförmige Phase [d. i. Gleichung (33)] die

Bedingung des chemischen Gleichgewichtes **nur** für ein System ausdrückt, in welchem die an der Reaktion beteiligten Stoffe sämtlich vollkommene Gase sind. Und von den vollkommenen Gasgesetzen kommen nur diejenigen von Boyle und von Avogadro in Frage. Es ist nicht wesentlich, ob das Gay-Lussacsche Gesetz (d. i. $p = kT$) erfüllt ist. Daher bedeutet die Feststellung, dass irgend ein chemisches Gleichgewicht (in einer gasförmigen Phase oder verdünnten Lösung) dem Massenwirkungsgesetz nicht gehorcht, einfach die Feststellung, dass der (Gas- oder osmotische) Druck von wenigstens einer der für das Gleichgewicht in Betracht kommenden Substanzen dem Boyle-Avogadroschen Gesetz nicht gehorcht. Trotzdem gezeigt worden ist, dass dieses Gesetz sowohl eine notwendige wie eine ausreichende Bedingung für die Gültigkeit des Massenwirkungsgsetzes ist, scheint noch in manchen Lagern die Ansicht geteilt zu werden, dass das letztere Gesetz schliesslich eine weitere und allgemeinere Gültigkeit besässe. T. B. Robertson z. B. betrachtet in einer unlängst erschienenen Abhandlung[1]) die Bedingungen des chemischen Gleichgewichtes für ein System, in welchem die Gleichung $p(v - d) = RT$ an Stelle der vollkommenen Gasgleichung gilt. Er gelangt zum Schluss, dass ein solches System ebenfalls dem Massenwirkungsgesetz gehorchen muss[2]). Diese Schlussfolgerung muss als ein Irrtum betrachtet werden. Die Gleichung $p(v - d) = RT$ führt nicht zum Massenwirkungsgesetz, sondern zu einem ganz andern Ausdruck, wie sich aus der Substitution von $v = \frac{RT}{p} + d$ in Gleichung (30) und Integration deutlich ergeben wird. Auf diese Weise findet man die Beziehung:

$$RT \ln p_A^a \cdot p_B^b \cdots / p_M^m \cdot p_N^n \cdots = \text{konst.} - \Sigma \pm a p_A d_A, \qquad (36)$$

worin der letzte Ausdruck die Reihe:

$$a p_A d_A + b p_B d_B + \cdots - m p_M d_M - n p_N d_N - \cdots$$

darstellt. In ähnlicher Weise besteht für **jede** Zustandsgleichung ein **entsprechendes** chemisches Gleichgewichtsgesetz, aber das Massenwirkungsgesetz kommt **nur** Systemen zu, die dem Boyle-Avogadroschen Gesetz gehorchen.

---

[1]) Journ. Physic. Chem. **10**, 522 (1907).

[2]) Diese Schlussfolgerung scheint auch von andern Forschern, offenbar ohne Prüfung, angenommen worden zu sein. Sie wird von dem Earl von Berkeley [Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 366 (1907)] zur Stütze gewisser Schlüsse hinsichtlich der Anwendung der van der Waalsschen Gleichung auf Lösungen angeführt und fängt sogar an, in den Lehrbüchern aufzutreten. Siehe z. B. die letzte Auflage von Morgans „Elements of Physical Chemistry“, S. 239.

Der Temperaturkoeffizient ($P, N = $konst.). — Wir halten die Zusammensetzung und den Gesamtdruck in E und E' gleich und verschieben das Gleichgewicht in E', indem wir die Temperatur von R' von T auf $T + dT$ verändern. Die Betätigung der Maschine gibt uns die Gleichung:

$$av_A dp_A + bv_B dp_B + \cdots - mv_M dp_M - nv_N dp_N - \cdots = Q \frac{dT}{T} \quad (37)$$

oder:

$$\left(\frac{\Sigma \pm av_A \partial p_A}{\partial T}\right)_{P,[N=f(T)]} = \frac{Q_p}{T}, \quad (38)$$

$$\left[\left(\frac{\Sigma \mp aV_A \partial \Pi_A}{\partial T}\right)_{P,[N=f(T)]} = \frac{Q_\pi}{T}\right], \quad (38a)$$

wo Q_p die durch die Reaktion verausgabte Wärme ist, wenn erstere von links nach rechts gemäss Gleichung (27) verläuft und die maximale äussere Arbeit leistet. Wenn wir das vollkommene Gasgesetz annehmen, nimmt die Gleichung die Gestalt an:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_{P,N} = \frac{Q_p}{RT^2}, \quad (39)$$

won K_p durch Gleichung (33) definiert ist.. Wir können substituieren $K_p = K_c(RT)^{\Delta x}$ [Gleichung (35)] und $Q_p = U - \Delta x RT$ (nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik), und wir erhalten die bekannte van 't Hoffsche Gleichung:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{U}{RT^2}, \quad (40)$$

wo K_c durch Gleichung (35) definiert ist, und U, die Änderung der Gesamtenergie, die Wärmemenge ist, die entwickelt wird, wenn die Reaktion (von links nach rechts) ohne Leistung äusserer Arbeit verläuft[1]).

---

[1]) Allgemeine Gleichungen. — Die eben erhaltenen Gleichungen für die Wirkungen der Zusammensetzung, des Druckes und der Temperatur können, wenn es gewünscht wird, in einer einzigen allgemeinen Gleichung ausgedrückt werden. Es sei z. B. erwünscht, eine allgemeine Gleichung ausfindig zu machen, mittels welcher K_N für ein gegebenes gasförmiges Gemisch bei beliebiger Temperatur und beliebigem Druck berechnet werden kann. Wir haben den allgemeinen Ausdruck:

$$d \ln K_N = (\partial \ln K_N / \partial P)_T \, dP + (\partial \ln K_N / \partial T)_P \, dT. \quad (41)$$

Aus Gleichung (34) erhalten wir durch Logarithmieren beider Seiten und Differenzieren:

$$(\partial \ln K_N / \partial P)_T = \Delta x / P. \quad (42)$$

Aus Gleichungen (34) und (39) erhalten wir:

$$(\partial \ln K_N / \partial T)_P = (\partial \ln K_p / \partial T)_P = Q_p / RT^2. \quad (43)$$

Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik ist:

$$Q_p / RT^2 = (U + \Delta x RT) / RT^2 = U / RT^2 + \Delta x / T \quad (44)$$

und:

$$U = U_0 + \Sigma (a h_A) \, T. \quad (45)$$

6. Chemisches Gleichgewicht: B. Heterogenes.

Der Zusammensetzungskoeffizient ($P, T =$ konst.). Die Anwendung und die Betätigung der Maschine in diesem Falle ist im allgemeinen genau die gleiche wie im entsprechenden Falle des homogenen Gleichgewichtes, ausgenommen dass Stoffe, die in einem zweiten Aggregatzustand vorhanden sind, während der Betätigung der Maschine nicht aus der einen Kammer entfernt und in die andere gepresst werden, sondern man lässt sie einfach, während die Reaktion verläuft, in der einen Kammer verdampfen (bzw. sich auflösen) und in der andern sich verdichten (bzw. sich niederschlagen). Das macht natürlich die Bewegung des Druckkolbens DD' über die entsprechende Volumenänderung notwendig. Da er sich aber unter dem Druck Null bewegt, leistet er keine Arbeit, und die erhaltene Differentialgleichung ist daher identisch mit derjenigen für das homogene Gleichgewicht unter Auslassung aller Glieder, die sich auf Stoffe beziehen, welche in einem zweiten Aggregatzustand zugegen sind. Diese Weglassungen können dadurch angedeutet werden, dass wir das Symbol ② unter das Summationszeichen setzen. So haben wir anstatt der Gleichung (30) [und (30a)]:

$$\left(\frac{\sum_{②}^{+} a v_A \partial p_A}{\partial N_A}\right)_{P,T} = 0, \quad (50) \qquad \left[\left(\frac{\sum_{②}^{\mp} a V_A \partial \Pi_A}{\partial N_A}\right)_{P,T} = 0.\right] \quad (50a)$$

Es ist üblich, die Gesetze des heterogenen chemischen Gleichgewichtes aus den entsprechenden Gesetzen des homogenen Gleichgewichtes — dem Massenwirkungsgesetz z. B. — abzuleiten, durch die Annahme, dass die Drucke oder Konzentrationen von Stoffen, die in einem zweiten Aggregatzustand vorliegen, Konstanten sind. Obgleich

---

Folglich: $$(\partial \ln K_N / \partial T)_P = U_0 / RT^2 + \Sigma(ah_A) / RT + \Delta x / T, \quad (46)$$
und durch Kombination mit (41) und (42) erhalten wir schliesslich:
$$d \ln K_N = \Delta x dP / P + U_0 dT / RT^2 + [\Sigma(ah_A) + R\Delta x] dT / RT, \quad (47)$$
welches nach der Integration liefert:
$$\ln K_N = \ln J + \Delta x \ln P + \frac{(\Sigma(ah_A) + R\Delta x)}{R} \ln T - \frac{U_0}{RT}, \quad (48)$$
oder in Exponentialform geschrieben:
$$K_N = J T^b P^{\Delta x} e^{-\frac{U_0}{RT}}, \quad (49)$$
wo J die Integrationskonstante ist und b für $(\Sigma(ah_A) + R\Delta x) / R$ steht. Dies ist die Gibbssche Formel für die Gasdissociation, und dieselbe ist bisher, glaube ich, noch niemals abgeleitet worden, ausgenommen mit Verwendung des Gibbsschen thermodynamischen Potentials. van Laar geht sogar so weit, zu behaupten (Sechs Vorträge, S. 69), dass es nicht möglich ist, sie auf eine andere Weise abzuleiten.

dieses Verfahren das richtige Resultat liefert und für das Gedächtnis eine bequeme Stütze abgibt, muss es als allgemeine Beweismethode verworfen werden, weil die Annahme, auf welcher es beruht, nicht nur unnötig ist, sondern leicht zu Missverständnissen führen kann. Dies kann durch Betrachtung eines speziellen Beispieles erläutert werden.

Das Gesetz der Konstanz des Löslichkeitsproduktes schwer löslicher Stoffe, die in Lösung dissociieren, wird fast ausnahmslos abgeleitet, indem man zuerst das Massenwirkungsgesetz annimmt und dann die Annahme macht, dass die Konzentration des undissociierten Teiles eine Konstante ist, solange ein Überschuss der festen Phase zugegen ist. Nun hat unlängst Stieglitz[1]) für den Fall wässeriger Lösungen starker Elektrolyte die Aufmerksamkeit auf den Umstand gelenkt, dass, da das Massenwirkungsgesetz für diese Stoffe auch nicht annähernd gilt, eine Folgerung, die sich auf dieses Gesetz gründet, nicht auf ihre Lösungen angewendet werden kann. Er schliesst daher, dass im Falle starker Elektrolyte keine theoretische Grundlage für das Gesetz des Löslichkeitsproduktes vorhanden ist.

Diese Kritik der Methode der Ableitung im Falle starker Elektrolyte ist vollkommen gerechtfertigt, aber die Schlussfolgerung, die hinsichtlich des Mangels einer theoretischen Begründung des Gesetzes in diesen Fällen gezogen wird, ist nicht gerechtfertigt. Um das Gesetz des Löslichkeitsproduktes abzuleiten, ist es nicht nur unnötig, das Massenwirkungsgesetz anzunehmen, sondern es ist sogar nicht einmal notwendig, das Gesetz zu kennen, das das Gleichgewicht zwischen den dissociierten und undissociierten Teilen des Gelösten regelt[2]). Dies kann durch Anwendung der Maschine, wie oben angegeben (S. 408), auf einen gelösten Stoff BC, z. B., der in Lösung nach der Gleichung:

$$BC \rightleftarrows B + C$$

dissociiert, klar gemacht werden.

Wir erhalten sogleich die Gleichung[3]):

$$V_B d\Pi_B + V_C d\Pi_C = 0, \tag{51}$$

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **30, 954** (1908). Nach der Wiederberechnung der Arrheniusschen Löslichkeitsdaten und der Erzielung guter Übereinstimmung mit dem Gesetz des Löslichkeitsproduktes schliesst er: „In Anbetracht dieser Tatsachen und auch in Anbetracht der Ergebnisse der vollständigen Berechnung der Arrheniusschen Daten über die Löslichkeit der Silbersalze, welche die letzte theoretische Begründung der Konstante des Löslichkeitsproduktes beseitigten, können wir sie vorderhand wohl als ein annähernd zutreffendes empirisches Prinzip betrachten."

[2]) Wie zuerst von Planck, Wied. Ann. **32, 489** (1887) gezeigt wurde.

[3]) Wenn die Bestätigung auf die in den vorhergehenden Abschnitten be-

wo $d\Pi$ in beiden Fällen entweder $(\partial\Pi/\partial N_B)dN_B$, oder $(\partial\Pi/\partial N_C)dN_C$ sein kann.

Wenn A und B „normale gelöste Stoffe" sind, und die Lösung genügend verdünnt ist, lässt sich leicht zeigen, dass Gleichung (51) die Gestalt annimmt:

$$C_{B'} . C_{C'} = \text{konst.} = (\alpha_0 S_0)^2, \quad (53)$$

schriebenen Weise vollzogen wird, werden die Zylinder der Maschine reine Flüssigkeit B (bzw. C) enthalten und π_B (bzw. π_C) werden den Unterschied des Druckes auf der Lösung und der reinen Flüssigkeit B (bzw. C) bedeuten, welcher notwendig ist, um das Gleichgewicht zu erhalten oder, wie wir ihn genannt haben (siehe S. 398) „den osmotischen Druck bezogen auf B (bzw. C) als Lösungsmittel". Falls B und C Ionen sein sollten, werden sich sicherlich bei einigen Lesern Zweifel über die Gültigkeit eines Prozesses geltend machen, bei dem ein Zylinder zur Anwendung kommt, welcher mit reinem flüssigen Ion gefüllt ist. In diesem Falle kann aber die Anordnung der Maschine leicht so umgeändert werden, dass die Zylinder Lösungen der Ionen enthalten, welche von den Kammern durch Membranen getrennt sind, die nur für das fragliche Ion Durchlässigkeit besitzen. Die Kolben würden dann nur für das Lösungsmittel durchlässig sein, und der osmotische Druck (π'_B bzw. π'_C) würde der gewöhnliche osmotische Druck des Gelösten, im vorliegenden Fall eines Ions, sein. So würde, wie ein Blick auf Fig. 3 lehrt, die Bewegung des Kolbens BB' nach links das Fliessen von reinem Lösungsmittel nach rechts durch Kolben B' nach Zylinder B' notwendig machen, wo es die Lösung von B-Ion, die sich in diesem Zylinder befindet, verdünnen würde. Aber diese Lösung würde dann nicht mehr mit der Lösung in Kammer E' im Gleichgewicht stehen, und das Ion B' würde aus E' durch die halbdurchlässige Wand nach Zylinder B' eindringen, bis das Gleichgewicht wieder hergestellt ist. Die Bewegung des Kolbens BB' nach links würde daher zur Folge haben, dass B'-Ion der Kammer E' entzogen und in Kammer E eingepresst wird, gerade so wie in dem allgemeinen Fall, in dem die Zylinder mit den reinen Flüssigkeiten gefüllt sind. Kolben CC' würde dasselbe für C-Ion tun, so dass wir die Gleichung erhalten würden:

$$V_{B'} d\pi'_B + V_{C'} d\pi'_{C'} = 0, \quad (52)$$

die von der gleichen Gestalt ist, wie die obige Gleichung (51) und für verdünnte Lösungen bei der Integration zum gleichen Resultat führt. So können wir, wenn die Ionen „normale gelöste Stoffe" sind, und die Lösung „genügend verdünnt" ist, für jedes Ion schreiben:

$$\pi' = CRT, \; d\pi' = RTdC \text{ und } V = 1/C,$$

wodurch wir erhalten: $RTd \ln C_{B'} C_{C'} = 0,$

oder: $C_{B'} . C_{C'} = \text{konst.} = (\alpha_0 S_0)^2. \quad (53)$

Die genaue Bedeutung des Ausdruckes „normaler gelöster Stoff" ist eingehender in der nachfolgenden Mitteilung (S. 399) behandelt worden, worin eine Gruppe von Gleichungen für Lösungen abgeleitet wird, ohne dass irgend welche Annahmen hinsichtlich der Konzentration der Lösung gemacht wird. Es wird dort gezeigt, dass die in der vorliegenden Abhandlung abgeleiteten Gleichungen für „verdünnte Lösungen" Sonderfälle einer allgemeinen Gruppe von Gleichungen für Lösungen beliebiger Konzentration sind. Vorderhand soll sich der Ausdruck „normaler gelöster Stoff" auf jedes Gelöste beziehen, „dessen osmotischer Druck in verdünnter Lösung den Gasgesetzen gehorcht."

welche Gleichung das Gesetz des Löslichkeitsproduktes ist. S_0 und α_0 sind, bzw. die Löslichkeit von BC im reinen Lösungsmittel und der Dissociationsgrad in dieser Lösung. Da sich ergibt, dass das Gesetz des Löslichkeitsproduktes wenigstens annähernd für Lösungen starker Elektrolyte der einwertigen Klasse gilt, so ist das ein Beweis dafür, dass die Ionen in diesen Lösungen annähernd „normale gelöste Stoffe" sind (d. h. ihre osmotischen Drucke sind ihren Konzentrationen in verdünnter Lösung proportional), und dass die Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz bei starken Elektrolyten hauptsächlich dem Versagen des Boyle-Avogadroschen Gesetzes im Falle der nichtionisierten Moleküle zugeschrieben werden muss. Auf diese Schlussfolgerung ist kürzlich von A. A. Noyes[1]) hingewiesen worden, der eine aussichtsreiche vorläufige Hypothese aufstellt, um das abnorme Verhalten der nichtionisierten Moleküle in solchen Lösungen zu erklären.

Der Druckkoeffizient (N, T = konst.). — Im Falle des heterogenen Gleichgewichtes ist, wenn der Kolben DD' einen Druck P auf Kammer E und $P + dP$ auf Kammer E' ausübt, die Betätigung der Maschine von einer Bewegung dieses Kolbens über die Volumenänderung, die von der chemischen Reaktion herrührt, begleitet, und ein Arbeitsglied $\Delta V dP$ erscheint in der Gleichung, das im entsprechenden Fall des homogenen Gleichgewichtes nicht vorhanden war (siehe S. 405). Sonst bleibt die Operation die gleiche, und die schliesslich erhaltene Gleichung ist in allen andern Hinsichten identisch mit der entsprechenden für das homogene Gleichgewicht, aber mit der Auslassung aller Glieder, die sich auf Stoffe beziehen, welche in einem zweiten Aggregatzustand vorhanden sind. So erhalten wir entsprechend Gleichung (31 und 31a) für das homogene Gleichgewicht im Falle des heterogenen Gleichgewichtes die Gleichung:

$$\left(\frac{\sum \overset{+}{\underset{(2)}{-}} a v_A \partial p_A}{\partial P}\right)_{N,T} = \Delta V \tag{54}$$

und:

$$\left[\left(\frac{\sum \overset{+}{\underset{(2)}{-}} a V_A \partial \Pi_A}{\partial P}\right)_{N,T} = \Delta V_\pi\right]. \tag{54a}$$

Die genaue Bedeutung von ΔV ist aus der Betätigung der Maschine klar ersichtlich. Es ist gleich der Zunahme des gesamten Reaktionsvolumens aller in einem zweiten Aggregatzustand vorhandenen Stoffe, die eintritt, wenn die Reaktion von links nach rechts im Sinne

[1]) Zeitschr f. physik. Chemie **70**, 376 (1910).

von Gleichung (27) verläuft. Dies kann durch Betrachtung einiger besonderer Beispiele illustriert werden.

Nehmen wir an, die betrachtete Reaktion sei:

$$aA + bB \rightleftarrows mM + nN, \tag{55}$$

wo A und M Gase und B und N feste Stoffe sind. Indem wir Gleichung (54) auf diesen Fall anwenden oder, besser, die Maschine direkt benutzen, erhalten wir die Gleichung:

$$av_A dp_A - mv_M dp_M = \Delta V dP. \tag{56}$$

ΔV ist hier offenbar gleich dem Reaktionsvolumen von N vermindert um das Reaktionsvolumen von B. Nun ist dieses Reaktionsvolumen von N gleich nV_N, wo V_N das Molekularvolumen von festem N unter dem Druck P bedeutet. In ähnlicher Weise ist das Reaktionsvolumen von B gleich bV_B, so dass $\Delta V = nV_n - bV_B$. Wenn wir die vollkommenen Gasgesetze für A und M annehmen, wird Gleichung (56):

$$RTd \ln p_A^a / p_M^m = (nV_N - bV_B) dP, \tag{57}$$

oder:

$$(\partial \ln K_P / \partial P)_{T,N} = (nV_N - bV_B) / RT. \tag{58}$$

Ein anderes Beispiel: Betrachten wir einen festen Stoff BC in Berührung mit seiner gesättigten Lösung, in der er im Zustand partieller Dissociation existiert, so dass das Gleichgewicht zwischen dem festen Stoff und seinen Dissociationsprodukten in Lösung durch die Gleichung ausgedrückt wird:

$$BC \rightleftarrows B + C. \tag{59}$$

Wie wird eine Druckzunahme dieses Gleichgewicht beeinflussen? Lassen wir die Maschine sich so betätigen, dass festes BC sich in Kammer E', unter dem Druck $P + dP$ auflöst, und seine Dissociationsprodukte osmotisch entfernt werden, und eine äquivalente Menge in Kammer E gepresst wird, wo sie sich sofort vereinigen, um festes BC unter dem Druck P zu bilden. Dies gibt uns die Gleichung:

$$V_B d\Pi_B + V_C d\Pi_C = \Delta V dP, \tag{60}$$

wo ΔV die Volumenabnahme ist, die eintritt, wenn ein Reaktionsgewicht (= ein Mol in diesem Falle) von festem BC in seiner gesättigten Lösung aufgelöst wird. Wenn B und C „normale gelöste Stoffe" sind[1], und die Lösung verdünnt ist, so kann gezeigt werden, dass Gleichung (60) die Gestalt annimmt:

$$RTd \ln (\alpha_0 S_0)^2 = \Delta V dP, \tag{61}$$

oder:

$$[\partial \ln (\alpha_0 S_0)^2 / \partial P]_{N,T} = \Delta V / RT, \tag{62}$$

wo S_0 die Löslichkeit von BC (ausgedrückt in Molen pro 1000 g Lösungsmittel) unter dem Druck P und α_0 sein Dissociationsgrad in der

[1]) Vgl. Anm. 2, S. 409.

gesättigten Lösung ist. Dies ist offenbar eine Gleichung, die den Druckkoeffizient des Logarithmus des Löslichkeitsproduktes angibt[1]).

Der Temperaturkoeffizient ($N, P =$ konst.). — Aus dem in den vorhergehenden Teilen dieses Abschnitts Gesagten geht deutlich hervor, dass die Betätigung der Maschine für diesen Fall uns die allgemeine Gleichung gibt:

$$\left(\frac{\sum\limits_{(2)}^{+} a v_A \partial p_A}{\partial T}\right)_{N,P} = \frac{Q\,dT}{T}, \tag{63}$$

$$\left[\left(\frac{\sum\limits_{(2)}^{+} a V_A \partial \Pi_A}{\partial T}\right)_{N,P} = \frac{Q_{II}\,dT}{T}\right]. \tag{63a}$$

Wir werden uns die Erörterung des allgemeinen Falles für einen spätern Zeitpunkt aufsparen und werden hier ein besonderes Beispiel, den Temperaturkoeffizienten des Löslichkeitsproduktes für einen Elektrolyten betrachten.

Wir wollen die Maschine direkt anwenden: Wir haben in beiden Kammern eine gesättigte Lösung eines Elektrolyten BC in Berührung mit einem Überschuss des festen Stoffes. Kammer E befindet sich auf T^0, Kammer E' auf $T + dT^0$. Die Betätigung der Maschine besteht in der Auflösung von einem Mol von festem BC in Kammer E', begleitet von seiner gleichzeitigen Entfernung auf osmotischem Wege in Gestalt von Lösungen von B-Ion und C-Ion mittels der Kolben B' und C', wie in Fussnote 2 auf S. 409 beschrieben. Der umgekehrte Vorgang spielt sich natürlich in Kammer E ab. Die Gleichung für die Betätigung ist (vgl. Gleichung 52):

$$V_{B'} d\Pi'_{B'} + V_{C'} d\Pi'_{C'} = Q dT / T. \tag{64}$$

Wenn die Ionen „normale gelöste Stoffe“ sind, und die Lösung „genügend verdünnt“ ist, können wir für jedes Ion schreiben: $\Pi' = CRT$, $d\Pi' = RTdC + RCdT$ und $V = 1/C$, wodurch wir erhalten:

$$RTd \ln C_{B'} C_{C'} + 2RdT = QdT / T \tag{65}$$

oder:
$$RT^2 d \ln (\alpha_0 S_0)^2 = (Q - 2RT) dT \tag{66}$$

oder:
$$(\partial \ln (\alpha_0 S_0)^2 / \partial T)_{P,N} = U / RT^2. \tag{67}$$

U, die Zunahme der innern Energie, ist gleich der Wärmemenge, die absorbiert wird, wenn ein System, das aus einem Mol von festem BC und $1000/2\alpha_0 S_0$ g reinem Lösungsmittel, beide unter dem Druck P

---

[1]) Falls B und C Ionen sein sollten, können wir die Betätigung der Maschine, wie in Fussnote 2, Seite 409 angedeutet, abändern. In diesem Falle werden wir jedoch dieselben Schlussgleichungen [d. i. Gleichung (62)] erhalten.

und bei der Temperatur T, besteht, ohne Arbeitsleistung in ein System übergeht, welches aus einer Lösung von BC besteht, in der der gelöste Stoff nur in Gestalt seiner Ionen vorhanden ist. Eine solche Lösung kann in Wirklichkeit nicht erhalten werden, aber die entsprechende Wärmewirkung kann gemessen werden, und dies allein ist notwendig. Es ist vielleicht der Mühe wert, ein numerisches Beispiel zu betrachten, das den Gebrauch der Gleichung (67) erläutert.

Vergleichen wir den direkt gewonnenen Wert von U mit dem nach dem Ausdruck

$$2RT^2 (d \ln \alpha_0 / dT + d \ln S_0 / dT) = U \tag{68}$$

berechneten im Falle der Orthonitrobenzoesäure. Der Wert von U für diese Säure, der aus kalorimetrischen Messungen bei 20° erhalten wurde, beträgt 4040 ± 100 kal.[1]). Der Wert von $(d \ln S_0 / dT)_{20^0}$ ist von Noyes und Sammet[2]) bestimmt und zu 0·03335 gefunden worden. Aus ihren Leitfähigkeitsmessungen bei 15 und 25° erhalten wir $\alpha_{15^0} = 0{\cdot}386$ und $\alpha_{25^0} = 0{\cdot}311$, woraus sich $\Delta \ln \alpha / \Delta t$ für dieses Temperaturintervall zu $-0{\cdot}0216$ ergibt, welche Zahl wir als Wert von $(d \ln \alpha_0 / dT)_{20^0}$ nehmen werden. Durch Addition dieser Werte erhalten wir $d \ln(\alpha_0 S_0)/dT = 0{\cdot}0118$, woraus wir durch Multiplikation mit $2RT^2$ (d. i. 2 . 1·98 . 293 . 293) als den berechneten Wert von U 4020 Kal. erhalten, in guter Übereinstimmung mit dem direkt gemessenen Wert.

Bei der Interpretation ihrer experimentellen Ergebnisse benutzen Noyes und Sammet die van 't Hoffsche Gleichung für den Temperaturkoeffizienten der Gesamtkonzentration einer gesättigten Lösung eines ionisierten gelösten Stoffes, nämlich:

$$\frac{d \ln iS}{dT} = \frac{L}{iRT^2}, \tag{69}$$

worin $i (= 1 + \alpha)$ der van 't Hoffsche Koeffizient ist. Wir würden diese Gleichung erhalten haben, wenn wir bei der Benutzung der Maschine aus der Kammer E osmotisch nicht einfach ein Mol des Gelösten in Gestalt seiner Ionen, sondern ein Mol des Gelösten in Gestalt sowohl seiner Ionen wie der undissociierten Moleküle, in den Verhältnissen, in denen sie in der gesättigten Lösung zusammen vorhanden sind, entfernt hätten. Dann hätten wir, um die Gleichung in der obigen Gestalt zu

[1]) Nach einer in diesem Laboratorium durch Herrn D. A. Mac Innes ausgeführten Bestimmung. Wir hoffen, diese Untersuchung in der nahen Zukunft erweitern zu können, und wollen daher die Beschreibung der Methode bis zu ihrer Vollendung aufschieben.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 529 (1903).

erhalten, annehmen müssen, dass die undissociierten Moleküle „normale gelöste Stoffe“ wären, ebenso wie die Ionen. Mit andern Worten: die van 't Hoffsche Gleichung involviert eine unnötige Zahl von Annahmen. Sie ist eine Gleichung, die durch Vereinigung von zwei Gleichungen erhalten werden kann, von denen die eine nur die Ionen [d. i. Gleichung (67)], und von denen die zweite ähnliche nur die undissociierten Moleküle betrifft.

Die neuen Arbeiten von A. A. Noyes und seinen Mitarbeitern[1]) haben uns die Notwendigkeit gezeigt, zwischen den Ionen und den nichtdissociierten Molekülen hinsichtlich ihres Verhaltens als gelöste Stoffe einen Unterschied zu machen. Es ist um so begründeter, dies zu tun, als die Annahme, dass sie sich in dieser Beziehung gleich verhalten, in der Mehrheit der Fälle ganz überflüssig ist. Unsere sämtlichen Lösungsgleichungen, die den van 't Hoffschen Faktor i enthalten, sind unter der Voraussetzung abgeleitet, dass sowohl Ionen wie undissociierte Moleküle „normale gelöste Stoffe“ sind. Wenn daher eine gegebene Gleichung in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen gefunden wird, so bedeutet dies nicht notwendig, dass die Voraussetzung richtig ist, denn Übereinstimmung könnte auch dann auftreten, wenn sowohl die Ionen wie die undissociierten Moleküle vom Verhalten normaler gelöster Stoffe abwichen, aber in entgegengesetzter Richtung. Wenn die Gleichung mit den Versuchsergebnissen nicht in Übereinstimmung steht, so sagt dies nichts darüber aus, ob die Abweichung auf das Verhalten der Ionen oder der undissociierten Moleküle oder das Verhalten beider zurückzuführen ist. Und dennoch ist es wohl möglich, diese Frage zu entscheiden, denn in fast allen Fällen kann die das van 't Hoffsche i enthaltende Gleichung in zwei einfachere Gleichungen zerlegt werden, von denen sich die eine nur auf die Ionen und die andere nur auf die undissociierten Moleküle bezieht. Ein Beispiel hierfür findet sich in dem oben beschriebenen Falle der Orthonitrobenzoesäure. Noyes und Sammet fanden, dass die van 't Hoffsche Gleichung [Gleichung (69)] nicht mit den Ergebnissen ihrer Versuche mit dieser Säure übereinstimmten. Wir haben gesehen, dass Gleichung (67), in der nur die Ionen vorkommen, ja in guter Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen steht. Folglich muss die Abweichung von der van 't Hoffschen Gleichung, grösstenteils wenigstens dem abnormen Verhalten des undissociierten Teiles zugeschrieben werden. Ob dies auf teilweise Association der nichtionisierten Moleküle zurückzuführen ist (wie Noyes und Sammet vermuten) oder auf die Gegen-

[1]) Carnegie Inst. Pub. Nr 63.

wart zweier isomeren Formen dieser Moleküle ist noch nicht sicher festgestellt[1]).

Bevor wir diesen Gegenstand verlassen, sei noch die Aufmerksamkeit auf den Umstand gelenkt, dass wir in Gleichung (67) eine sehr wertvolle Methode zum Studium des Verhaltens von Ionen (getrennt von den nichtionisierten Molekülen) in bezug auf das Gay-Lussacsche Gesetz über die Wirkung der Temperatur auf den osmotischen Druck in verdünnten Lösungen besitzen[1]).

7. Elektromotorische Kraft.

Die vollkommene thermodynamische Maschine ist allgemein anwendbar zur Ableitung aller Arten von Gleichungen der E. K., welche sich direkt auf den zweiten Hauptsatz gründen. In vorliegender Abhandlung werden wir indessen die Betrachtungen auf die E. K. von Konzentrationsketten beschränken. Die Art der benutzten Maschine zeigt Fig. 3. Sie unterscheidet sich von den vorhergehenden Formen nur durch die Zufügung der Teile $\boldsymbol{W}$ und $\eta\eta'$. $\boldsymbol{W}$ ist eine Vorrichtung, welche den leichten Durchgang von Ionen gestattet, die aber jeden Massenfluss von Lösung aus der einen Kammer in die andere verhindert und es so ermöglicht, wenn erwünscht, einen Druckunterschied zwischen beiden Klammern aufrecht zu erhalten. η und η' sind zwei reversible Elektroden, welche mittels des Schlüssels $\boldsymbol{K}$ (durch eine geeignete kompensierende äussere E. K., zur Sicherung der Betätigung beim Gleichgewicht) miteinander verbunden werden können.

Konzentrationsketten ($T, P =$ konst.). — a. Die Nernstsche Gleichung. — Als ein Beispiel dieses Falles wollen wir eine einfache Konzentrationskette mit umkehrbaren Silberelektroden und mit Silbernitrat als Elektrolyten betrachten. Wenn wir die in Fig. 3 dargestellte Maschine benutzen, unter Weglassung des Zylinders $\boldsymbol{AA'}$ und die Temperatur von $\boldsymbol{R}$ und $\boldsymbol{R'} = T$ und den Druck gegen $\boldsymbol{D}$ und $\boldsymbol{D'} = P$ ist, so ist die Anordnung der Maschine die folgende:

Kammer $\boldsymbol{E}$: Gefüllt mit einer Silbernitratlösung von der Konzentration C und versehen mit einer reversiblen Silberelektrode η, die ein Potential E hat. Zylinder $\boldsymbol{B}$ enthält eine Lösung von Silberion, welche durch die halbdurchlässige Membran mit dem Silberion in der Kammer im Gleichgewicht steht. Kolben $\boldsymbol{B}$, der nur für Silberion undurch-

[1]) Wir gedenken, diese Frage in diesem Laboratorium weiter zu verfolgen, ebenso wie die allgemeine Frage der Temperaturkoeffizienten der osmotischen Drucke von Ionen im Unterschied von denjenigen der nichtionisierten Moleküle.

lässig ist, steht unter dem „osmotischen Druck“ $\Pi'_{Ag'}$. Zylinder *C* hat ähnliche Eigenschaften in bezug auf NO_3-Ion, und der „osmotische Druck“ gegen Kolben *C* ist $\Pi'_{NO_3'}$.

Kammer *E'*: Ähnlich wie *E*, ausgenommen, dass die Lösung die Konzentration $C + dC$ hat, das Potential der Elektrode η' gleich $E + dE$ ist, und die osmotischen Drucke gleich $\Pi'_{Ag'} + d\Pi_{Ag'}$ gegen Kolben *B'* und $\Pi'_{NO_3'} + d\Pi'_{NO_3'}$ gegen Kolben *C'* sind.

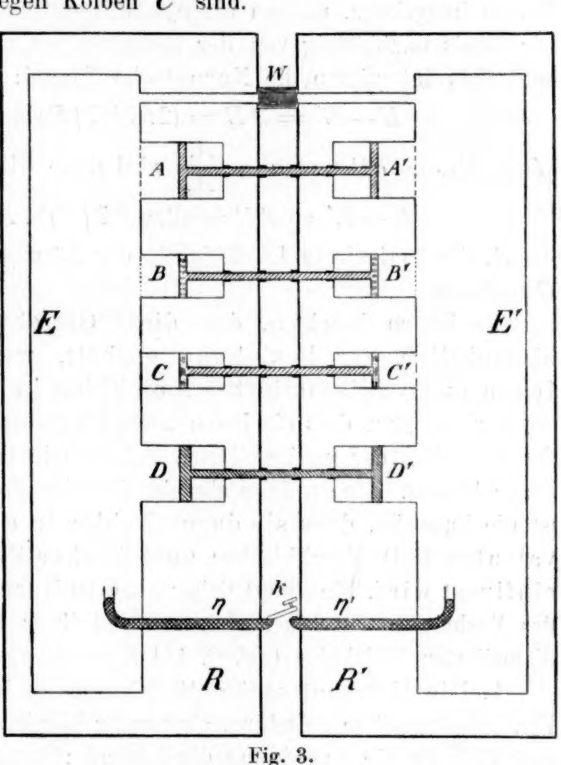


Fig. 3.

Um die Maschine zu betätigen, schliessen wir den Schlüssel *K* und lassen ein Äquivalent Elektrizität (1 *F*) reversibel strömen. Der Durchtritt dieses Stromes ist von der Überführung von n_a Äquivalenten des Elektrolyten von Kammer *E'* nach Kammer *E* (das ist von der Kathode zur Anode) begleitet. n_a ist die gewöhnliche oder Hittorfsche Überführungszahl des Anions[1]). Um diese Wirkung zu kompensieren und das Gleichgewicht aufrecht zu erhalten, bewegen sich Kolben *BB'* und *CC'* umkehrbar nach rechts, wobei sie

[1]) Im allgemeinen werden sowohl Lösungsmittel wie Elektrolyt durch den Strom transportiert. Für den jetzigen Zweck ist es nicht nötig, zwischen diesen beiden Faktoren zu unterscheiden, sondern nur den auf das Gelöste allein bezogenen Gesamteffekt zu kennen, und dieser wird durch die gewöhnliche Hittorfsche Überführungszahl ausgedrückt. Eine Gleichung, in der die „wahre Überführungszahl“ [siehe Washburn, Zeitschr. **66**, **549** (**1909**)] vorkommt, kann leicht dadurch erhalten werden, dass man in die Maschine einen Dampfkolben einführt, mittels dessen Lösungsmittel aus einer Kammer verdampft und in die andere verdichtet werden kann.

n_a Mole von jedem Ion aus E entfernen und nach E' pressen. Nach dem zweiten Hauptsatz ist die Gesamtarbeit gleich Null oder:

$$FdE = n_a\,[V_{Ag^\cdot}\,d\Pi'_{Ag^\cdot} + V_{NO_3'}\,d\Pi'_{NO_3'}]\,. \qquad (70)$$

Wenn wir annehmen, dass die Ionen normale gelöste Stoffe sind, und die Lösung verdünnt ist, so nimmt diese Gleichung die Gestalt an:

$$dE = (2n_a RT/F)\,d\ln C_{Ag^\cdot}\,. \qquad (71)$$

Um zu integrieren, müssen wir n_a als Funktion von $C_{Ag^\cdot}$ kennen. Wenn wir es als unabhängig von der Konzentration annehmen, erhalten wir nach dem Integrieren die Nernstsche Formel:

$$E - E' = \Delta E = (2n_a RT/F)\ln C_{Ag^\cdot}/C'_{Ag^\cdot}\,. \qquad (72)$$

Wenn $C_{Ag^\cdot} = \alpha C$ und $\alpha = \dfrac{\Lambda_c}{\Lambda_\infty}$ wird diese Gleichung:

$$E - E' = \Delta E = (2n_a RT/F)\ln \Lambda_c C/\Lambda_{c'} C', \qquad (73)$$

wo Λ_c die äquivalente Leitfähigkeit der Lösung bei der Konzentration C bedeutet.

Es ist zu beachten, dass diese Gleichung keine Annahme hinsichtlich der Beziehung enthält, welche zwischen den Ionen und undissociierten Molekülen in der Lösung besteht. Sie verlangt nur, dass die Ionen „normale gelöste Stoffe" sind, während das Verhalten der undissociierten Moleküle in dieser Hinsicht nicht in Frage kommt. Eine weitere charakteristische Eigenschaft der Gleichung ist die Tatsache, dass sie durch Fehler in dem Werte der äquivalenten Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung nicht beeinflusst wird. Sie liefert daher eine weitere Methode zum Studium des Verhaltens von Ionen getrennt von ihrer Beziehung zu den undissociierten Molekülen (vgl. S. 411).

b. Die Helmholtzsche Gleichung. — Bei Verwendung der in Fig. 3 dargestellten Maschine, aber unter Weglassung der Zylinder BB' und CC' ist die Anordnung die folgende:

Kammer E: Gefüllt mit einer Lösung von (etwa) HCl von beliebiger Konzentration C und versehen mit einer reversiblen Kalomelelektrode η, die das Potential E hat. Der Dampfdruck von HCl aus der Lösung wirkt durch die halbdurchlässige Wand gegen Kolben A mit einem Druck p.

Kammer E': Ebenso wie E, ausgenommen, dass die Konzentration der Lösung gleich $C + dC$, das Potential von η' gleich $E + dE$ und der gegen Kolben A' wirkende Dampfdruck gleich $p + dp$ ist.

Die Betätigung der Maschine ist klar und liefert sofort die Beziehung:

$$FdE = n_K v dp\,. \qquad (74)$$

Wenn der Dampf den vollkommenen Gasgesetzen gehorcht, so wird dies:

$$dE = (n_K RT/F) d \ln p, \tag{75}$$

woraus sich durch Integration, unter der Annahme, dass n_K konstant ist, die Helmholtzsche Gleichung ergibt:

$$E - E' = (n_K RT/F) \ln p/p'. \tag{76}$$

n_K ist hier die Hittorfsche Überführungszahl des Kations. Offenbar kann eine ganz ähnliche Gleichung in Ausdrücken der Partialdampfdrucke des Lösungsmittels in den beiden Lösungen erhalten werden.

Diese beiden Beispiele werden ausreichen, um den Gebrauch der Maschine bei der Ableitung der E. K.-Gleichungen zu erläutern. Die erforderliche Anordnung und Betätigung der Maschine für die Ableitung der Druck- oder Temperaturgleichungen (z. B. der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung) wird aus den entsprechenden Fällen des Dampfdruckes, des chemischen Gleichgewichtes usw., die in den vorangehenden Seiten beschrieben worden sind, leicht ersichtlich sein.

8. Die kolligativen Eigenschaften einer Lösung.

Die Grössen osmotischer Druck, Dampfdruckerniedrigung, Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung[1]) usw., welche unsern Methoden der Molekulargewichtsbestimmung in Lösung zugrunde liegen, haben eine so wichtige Rolle in der Entwicklung der modernen Lösungstheorie gespielt, dass ein klarer Begriff der thermodynamischen Beziehungen, die sie untereinander verbinden, von grundlegender Bedeutung ist. In vielen Fällen enthalten die in den Lehrbüchern angegebenen Ableitungen dieser Beziehungen die Annahme, dass die Lösung verdünnt ist, und sie involvieren eines der Gesetze der verdünnten Lösungen. Selbst bei einer elementaren Darstellung ist die einzige Entschuldigung, die für die Einführung solcher Annahmen vorgebracht werden kann, dass die Ableitung der genauen Beziehung zu verwickelt ist, als dass sie der Student in jenem Stadium erfassen könnte. Aber selbst durch derartige Gründe kann dieses Verfahren kaum gerechtfertigt werden, wenn es bei dem Studenten die Auffassung zurücklässt, dass die Beziehung zwischen osmotischem Druck und Gefrierpunktserniedrigung, z. B. in irgend einer Weise von dem Gesetz abhängig sei, welches entweder die eine oder die andere dieser Grössen mit der Konzentration verbindet. In den folgenden Seiten wird gezeigt werden, dass mit Hilfe der thermodyna-

[1]) Einem Vorschlag Ostwalds folgend, werden wir diese Grössen die kolligativen Eigenschaften der Lösung nennen.

mischen Maschine die genauen Beziehungen sofort niedergeschrieben werden können. Diese Beziehungen sind natürlich Differentialgleichungen. Die Integrationsmethode variiert mit der Natur des Lösungsmittels und mit der Genauigkeit, mit welcher die verschiedenen in Betracht kommenden Grössen gemessen werden können. In der vorliegenden Abhandlung werden nur für einige der einfachsten Fälle die Integrationsverfahren angeführt werden.

Die Art der benutzten Maschine ist in Fig. 1 dargestellt. Beide Kammern sind mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt. Kolben AA' ist ein „Dampfkolben", d. h., wenn er sich z. B. nach links bewegt, so zieht er den Dampf des Lösungsmittels aus Kammer E' und verdichtet ihn in Kammer E. Kolben BB' ist ein osmotischer Kolben. Bei seiner Bewegung nach links lässt er Lösungsmittel nach Kammer E' eintreten, indem er es durch den halbdurchlässigen Kolbenkopf B' hindurchtreten lässt, während gleichzeitig auf ähnliche Weise Lösungsmittel aus Kammer E entfernt wird; dabei ist der Raum zwischen den beiden Kolbenköpfen mit reinem Lösungsmittel erfüllt. Kolben DD' ist der Gesamtdruckkolben. Er bewegt sich während der Betätigung der Maschine nach rechts oder nach links, jedesmal, wenn eine Volumenänderung in den Kammern es notwendig macht, da wir uns aber in der folgenden Behandlung immer mit einer Lösung unter konstantem äussern Druck (demjenigen der Atmosphäre z. B.) befassen werden, wird sich der Kolben nur unter einer Druckdifferenz Null bewegen. Folglich ist mit seiner Bewegung keine Arbeitsleistung verknüpft, und es wird überhaupt nicht nötig sein, ihn während der Betätigung der Maschine in Betracht zu ziehen.

Als Lösung wollen wir ein beliebiges flüssiges Gemisch von beliebiger Anzahl von Bestandteilen A, B, C usw. wählen. Da die Ausdrücke Lösungsmittel und Gelöstes für eine solche Lösung vollkommen willkürlich sind, so wollen wir A als Lösungsmittel und die andern Bestandteile als gelöste Stoffe betrachten.

Osmotischer Druck und Dampfdruck ($P, T =$ konst.). — Die Frage stellen: Wie ändert sich der Dampfdruck des Lösungmittels mit dem osmotischen Druck? ist gleichbedeutend mit der Stellung der Frage[1]): Wie ändert sich der Dampfdruck des reinen flüssigen Lösungsmittels mit dem Gesamtdruck darauf? und diese Beziehung ist bereits abgeleitet worden. Es ist Gleichung (2), die folgendermassen geschrieben werden kann (da der Definition nach $d\Pi = -dP$):

---

[1]) Siehe die Definition des osmotischen Druckes, S. 398.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \Pi}\right)_{P,T} = \frac{-V}{v}. \tag{77}$$

Um zu integrieren, brauchen wir nur v und V als Funktion von p, bzw. Π zu kennen. Wenn wir die Gasgesetze für den Dampf annehmen, haben wir $v = \frac{RT}{p}$. Wenn V_0 das Molekularvolumen der Flüssigkeit unter dem Druck P ist (d. h., wenn $\Pi = 0$, siehe S. 398) und α ihr Kompressibilitätskoeffizient zwischen P und $P - \Pi$ ist $[\alpha = (V_0 - V)/V_0(P - \Pi - P)]$, so ist $V = V_0(1 + \alpha\Pi)$. Durch Substitution in Gleichung (77) und Integration erhalten wir:

$$RT\int d\ln p = -V_0\int(1 + \alpha\Pi)\,d\Pi,$$

oder:

$$RT\ln p = -V_0(\Pi + {}^1\!/_2\alpha\Pi^2) + RT\ln p_0,$$

worin die Grösse p_0 in der Integrationskonstante der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels unter dem Druck P und bei der Temperatur T ist. Das gibt uns schliesslich:

$$\Pi + {}^1\!/_2\alpha\Pi^2 = -(RT/V_0)\ln p/p_0. \tag{78}$$

In vielen Fällen ist das das α enthaltende Glied zu vernachlässigen, und durch Entwicklung des logarithmischen Ausdruckes in eine Reihe können wir eine für den gewöhnlichen Gebrauch bequemere Form erhalten:

$$\Pi = \frac{RT}{V_0}\left[\frac{p_0 - p}{p_0} + {}^1\!/_2\left(\frac{p_0 - p}{p_0}\right)^2 + {}^1\!/_3\left(\frac{p_0 - p}{p_0}\right)^3 + \cdots\right]. \tag{79}$$

Die gewöhnliche Gleichung für verdünnte Lösungen wird durch Vernachlässigen aller Glieder der obigen Reihe mit Ausnahme der ersten erhalten.

Osmotischer Druck und Gefrierpunktserniedrigung ($P =$ konst.). — Die Frage kann folgendermassen ausgedrückt werden: Wie ändert sich der osmotische Druck einer Lösung mit der Temperatur, bei der Temperatur, bei welcher die Lösung im Gleichgewicht mit dem reinen festen Lösungsmittel steht? Die Anordnung der Maschine ist wie folgt:

Kammer $\boldsymbol{E}$: Gefüllt mit einer Lösung, die mit einem Überschuss des reinen festen Lösungsmittels im Gleichgewicht steht und sich daher auf der Temperatur ihres Gefrierpunktes, T_F, befindet. Der Molenbruch des Lösungsmittels ist N_A. Das reine flüssige Lösungsmittel (in Zylinder $\boldsymbol{B}$) im Gleichgewicht mit der Lösung ist unter dem osmotischen Druck Π.

Kammer $\boldsymbol{E}'$: Genau wie Kammer $\boldsymbol{E}$, ausgenommen dass der Molenbruch des Lösungsmittels $N_A + dN_A$, der Gefrierpunkt $T_F + dT_F$ und der osmotische Druck $\Pi + d\Pi$ ist.

$d\Pi$ ist in diesem Fall durch den Ausdruck gegeben:

$$d\Pi = (\partial\Pi/\partial T)_N (\partial T_F/\partial N_A)_P dN_A + (\partial\Pi/\partial N_A)_T \partial N_A. \quad (80)$$

Um die Maschine zu betätigen, lassen wir ein Mol des festen Lösungsmittels in Kammer E' schmelzen und entfernen die entstehende Flüssigkeit osmotisch mit Kolben BB'. Der umgekehrte Vorgang erfolgt in Kammer E. Die vom Kolben BB' geleistete Arbeit ist $-Vd\Pi$. Die bei der höhern Temperatur (d. i. aus Reservoir R') aufgenommene Wärmemenge ist die molekulare Schmelzwärme (L_F) des festen Lösungsmittels unter dem Druck P, um flüssiges Lösungsmittel unter dem Druck $p - \Pi$ zu bilden. Wir haben daher nach dem zweiten Hauptsatz:

$$-Vd\Pi = L_F dT_F / T_F, \quad (81)$$

oder:

$$\frac{\partial\Pi}{\partial T_F} = -\frac{L_F}{VT_F}. \quad (82)$$

In dieser Gleichung können wir setzen $T_F = T_0 - \Delta t_F$ und erhalten:

$$d\Pi = L_F d(\Delta t_F) / V(T_0 - \Delta t_F), \quad (83)$$

wo Δt_F die Gefrierpunktserniedrigung in Celsiusgraden und T_0 der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels nach der absoluten Skala ist.

Um zu integrieren, brauchen wir nur V und L_F als Funktionen von Δt_F auszudrücken. V kann durch die Gleichung ausgedrückt werden:

$$V = V_0 + a\Delta t_F + b(\Delta t_F)^2 + \cdots, \quad (84)$$

wo V_0 das Molekularvolumen ist, wenn $\Delta t_F = 0$ und $\Pi = 0$ und a, b usw. Konstanten sind, deren numerische Werte aus den Kompressibilitätskoeffizienten und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten des flüssigen Lösungsmittel und aus angenäherten Werten von Π für verschiedene Werte von Δt_F bis zur gewünschten Grenze ermittelt werden können. Für L_F gibt uns der erste Hauptsatz der Thermodynamik die allgemeine Gleichung:

$$L_F = L_{F_0} - \Delta C_{P_0} \Delta t_F + {}^1/_2 \alpha \Delta t_F^2 - {}^1/_3 \beta \Delta t_F^3 + \cdots \quad (85)$$

In dieser Gleichung ist L_{F_0} die molekulare Schmelzwärme des reinen Lösungsmittels bei seinem Gefrierpunkt T_0. ΔC_{P_0} ist die begleitende Zunahme der Wärmekapazität des Systems, und α, β usw. sind Konstanten, die diese Abhängigkeit von ΔC_P von der Temperatur ausdrücken[1]).

[1]) Beim Wasser z. B. haben wir für dessen molekulare Wärmekapazität bei konstantem Druck $C_P = C_{P_0} + at + bt^2 + \cdots$ und für Eis $C'_P = C'_{P_0} + a't + b't^2 + \cdots$ Subtrahiert man die zweite Gleichung von der ersten, und setzen wir:

$$C_P - C'_P = \Delta C_P, \quad a - a' = \alpha \quad \text{und} \quad b - b' = \beta,$$

Durch Substitution der Gleichungen (84) und (85) in Gleichung (83) und Integrieren, indem wir Π als Reihenfunktion in bezug auf Δt_F entwickeln, findet man folgende Beziehung:

$$\begin{aligned}\Pi = \frac{L_{F_0}}{V_0 T_0}\Big[&\Delta t_F + \tfrac{1}{2}\Big(\frac{V_0 - a T_0}{V_0 T_0} - \frac{\Delta C_{P_0}}{L_{F_0}}\Big)\Delta t_F^2 \\ &+ \tfrac{1}{3}\Big(\frac{(V_0 - a T_0)^2}{V_0^2 T_0^2} - \frac{\Delta C_{P_0}(V_0 - a T_0)}{L_{F_0} V_0 T_0} + \frac{a - b T_0}{V_0 T_0} + \frac{\tfrac{1}{2}\alpha}{L_{F_0}}\Big)\Delta t_F^3 \\ &+ \tfrac{1}{4}\Big(\frac{(V_0 - a T_0)^3}{V_0^3 T_0^3} - \frac{\Delta C_{P_0}(V_0 - a T_0)^2}{L_{F_0} V_0^2 T_0^2} + \frac{(a - bT)(V_0 - aT)}{V_0^2 T_0^2} \\ &+ \frac{\tfrac{1}{2}\alpha}{L_{F_0} V_0 T_0} + \frac{(V_0 - a T_0)(a - b T_0)}{V_0^2 T_0^2} - \frac{\Delta C_{P_0}(a - b T_0)}{L_{F_0} V_0 T_0} + \frac{b}{V_0 T_0} \\ &- \frac{\tfrac{1}{2}\beta}{L_{F_0}}\Big)\Delta t_F^4\Big].\end{aligned} \quad (86)$$

Diese anscheinend etwas umständliche Gleichung wird ganz einfach, wenn wir einen konkreten Fall betrachten, infolge der Tatsache, dass viele der Glieder in den Klammern vernachlässigt werden können. Betrachten wir z. B. eine wässerige Lösung, und nehmen wir an, dass Δt_F mit einer Genauigkeit von 0·1 % bekannt ist. Für diesen Fall wird Gleichung (86):

$$\Pi = 12{\cdot}06\,(\Delta t_F - 1{\cdot}78 . 10^{-3}\,\Delta t_F^2 - 2{\cdot}5 . 10^{-6}\,\Delta t_F^3) \text{ Atmosphären.} \quad (87)$$

Diese Gleichung kann für Werte von Δt bis zu 100° benutzt werden, ohne dass ein Fehler, der einige Zehntel eines Prozents übersteigt, eingeführt wird[1].

---

so erhalten wir:

$$\Delta C_P = \Delta C_{P_0} + \alpha t + \beta t^2 + \cdots$$

Vereinigen wir diese mit der rein thermodynamischen Gleichung:

$$\frac{dL_F}{dt} = -\frac{dL_F}{d(\Delta t_F)} = \Delta C_P,$$

und integrieren wir, so erhalten wir Gleichung (85).

Streng genommen sollte ein weiteres Glied diesem Ausdruck hinzugefügt werden, um der Kompressionswärme des flüssigen Lösungsmittels für die Druckänderung von P auf $P - \Pi$ Rechnung zu tragen, da die Betätigung der Maschine flüssiges Lösungsmittel bei letzterm Druck hervorbringt. In den meisten Fällen wird diese Wärmewirkung im Vergleich zur Schmelzwärme völlig zu vernachlässigen sein, und diese Annahme ist in Gleichung (85) gemacht worden.

[1]) Die Werte der Konstanten für Wasser sind: $L_F = 59{\cdot}309$ Literatmosphären, $\Delta C_{P_0} = 0{\cdot}363$ Literatmosphären pro Grad, $V_0 = 0{\cdot}01801$ Liter, $a = 0{\cdot}000014$ Liter (Lewis); α, β und b sind zu vernachlässigen. Wegen Beispielen, die die Anwendung der Gleichung (87) illustrieren, siehe Lewis, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 671 (1908).

Osmotischer Druck und Siedepunktserhöhung (P = konst.). Die Frage kann folgendermassen ausgedrückt werden: Wie ändert sich der osmotische Druck mit der Temperatur, bei welcher der Partialdampfdruck des Lösungsmittels aus der Lösung gleich dem äussern Druck auf die Lösung ist?

Die Anordnung der Maschine ist die folgende:

Kammer ***E***: Gefüllt mit einer Lösung unter dem Druck P bei ihrem Siedepunkt[1]) T_B. Der Molenbruch des Lösungsmittels ist N_A, und sein Partialdampfdruck, der gegen den Kolben A wirkt, ist $p (= P)$. Das reine flüssige Lösungsmittel in Zylinder ***B*** ist unter dem osmotischen Druck Π.

Kammer ***E'***: Ganz wie Kammer ***E***, ausgenommen, dass der Molenbruch des Lösungsmittels $N_A + dN_A$, die Temperatur (Siedep.) $T_B + dT_B$, und der osmotische Druck $\Pi + d\Pi$ beträgt. Der Dampfdruck ist P.

$d\Pi$ ist in diesem Falle gegeben durch den Ausdruck:

$$d\Pi = (\partial \Pi / \partial T)_N (\partial T_B / \partial N_A)_P dN_A + (\partial \Pi / \partial N_A)_T dN_A. \quad (88)$$

Um die Maschine zu betätigen, verdampfen wir ein Mol des Lösungsmittels aus Kammer ***E'*** mittels des Kolbens ***AA'*** und führen gleichzeitig osmotisch ein Mol flüssiges Lösungsmittel mittels des Kolbens ***BB'*** ein. Der umgekehrte Vorgang vollzieht sich in Kammer ***E***. Die einzige hiermit verknüpfte Arbeit ist die vom Kolben ***BB'*** geleistete, die gleich $V d\Pi$ ist. Die bei der höhern Temperatur aufgenommene Wärmemenge ist die molekulare Verdampfungswärme L des reinen Lösungsmittels unter dem Druck $p - \Pi$ bei der Bildung von Dampf beim Druck p. Wir haben daher nach dem zweiten Hauptsatz:

$$V d\Pi = L dT_B / T_B, \quad (89)$$

oder:

$$(\partial \Pi / \partial T_B) = L / V T_B. \quad (90)$$

In dieser Gleichung können wir setzen:

$$T_B = T_{B_0} + \Delta t_B$$

und erhalten:

$$d\Pi = L d(\Delta t_B) / V (T_{B_0} + \Delta t_B), \quad (91)$$

wo Δt_B die Erhöhung des Siedepunkts in Celsiusgraden und T_{B_0} der Siedepunkt des reinen Lösungsmittels auf der absoluten Temperaturskala ist.

---

[1]) Man beachte, dass der Siedepunkt hier definiert ist als die Temperatur, bei welcher der Partialdampfdruck des Lösungsmittels gleich dem Gesamtdruck über der Lösung ist.

Die Integrationsmethode, die bei dieser Gleichung anzuwenden ist, hängt in weitgehendem Masse von der Natur des Lösungsmittels, der Zustandsgleichung des Dampfes und der Grösse von T_{B_0} im Vergleich zur kritischen Temperatur des reinen Lösungsmittels ab. Wenn der Dampf des Lösungsmittels den Gasgesetzen gehorcht, und T_{B_0} beträchtlich niedriger ist als die kritische Temperatur, könnten wir eine Integrationsmethode anwenden, welche mit der für die entsprechende Gefrierpunktsgleichung verwendeten identisch ist, und wir würden einen integrierten Ausdruck erhalten, der der Gleichung (86) vollkommen ähnelt. Daher wird es nicht notwendig sein, diesen Fall weiter ins einzelne zu verfolgen.

Dampfdruck und Gefrierpunktserniedrigung ($P =$ konst.). — Die Frage lässt sich folgendermassen stellen: Wie ändert sich der Dampfdruck des Lösungsmittels aus einer Lösung mit der Temperatur, bei welcher die Lösung mit dem reinen festen Lösungsmittel im Gleichgewicht ist? Nun sind die Dampfdrucke der Lösung und des festen Lösungsmittels gleich, wenn beide im Gleichgewicht stehen. Folglich ist diese Frage gleichbedeutend mit der Frage: Wie ändert sich der Dampfdruck des reinen festen Lösungsmittels mit der Temperatur? und diese Beziehung ist bereits abgeleitet worden. Es ist Gleichung (5), die wir folgendermassen schreiben können (indem wir T_F an Stelle von T benutzen, um anzudeuten, dass wir die absolute Temperatur des Gefrierpunktes der Lösung meinen):

$$(\partial p / \partial T_F)_P = L_S / v T_F. \tag{92}$$

In dieser Gleichung ist L_S die molekulare Sublimationswärme des reinen festen Lösungsmittels unter dem Druck P bei Bildung gesättigten Dampfes beim Druck p. dp wird durch die Gleichung ausgedrückt:

$$dp = (\partial p / \partial T)_N \, (\partial T_F / \partial N_A)_P dN_A + (\partial p / \partial N_A)_P dN_A. \tag{93}$$

Wir wollen Gleichung (92) für wässerige Lösungen integrieren. Wenn wir das vollkommene Gasgesetz für gesättigten Wasserdampf unter 0° annehmen, kann Gleichung (92) geschrieben werden:

$$d \ln p = (L_S / R) \, dT / T^2. \tag{94}$$

Wegen des geringen Unterschieds zwischen den Wärmekapazitäten von Eis und seinem Dampf wird L_S einen so geringen Temperaturkoeffizienten haben, dass es ohne grossen Fehler als konstant betrachtet werden kann, selbst für grosse Werte der Gefrierpunktserniedrigung Δt_F. Integrieren wir Gleichung (94) unter dieser Annahme, so erhalten wir:

$$\ln (p_0 / p) = (L_S / R T_0) \, \Delta t_F / T_F. \tag{95}$$

In dieser Gleichung ist p der Dampfdruck der Lösung bei der absoluten Temperatur ihres Gefrierpunktes T_F.

Zusammenfassung und Schluss.

1. Es ist eine Vereinfachung der Carnotschen Kreisprozessmethode beschrieben worden, die den Kreis der notwendigen Operationen auf einen einzigen Schritt reduziert und es ermöglicht, die gewünschte thermodynamische Gleichung „durch Anblick" niederzuschreiben. Dieselbe bedingt nicht nur eine erhöhte Klarheit und Sicherheit hinsichtlich der genauen Bedeutung der in der Gleichung auftretenden Grössen, sondern sie sichert auch ein durchaus strenges Ergebnis, da es unmöglich ist, in den Prozess irgend eine andere Annahme als die beiden Hauptsätze der Thermodynamik einzuführen.

2. Die Verwendung dieses vereinfachten Prozesses (verkörpert in der von uns so genannten „vollkommenen thermodynamischen Maschine") als Grundlage für den Aufbau eines einfachen, aber vollkommen strengen Systems der thermodynamischen Chemie, wird durch seine Anwendung auf die Ableitung einer Anzahl fundamentaler Beziehungen illustriert.

3. Der abgeänderte Prozess besitzt in höherm Grade alle Vorteile des gewöhnlichen Kreisprozesses und keine seiner Nachteile. Das System von Gleichungen, die er liefert, besitzt die ganze Strenge all der andern analytischen Systeme der Thermodynamik, aber nicht deren dunkle Begriffe und verwickelte, komplizierte und langwierige Ableitungen. Mittels der vollkommenen thermodynamischen Maschine kann man in einem einzigen Schritt vom zweiten Hauptsatz der Thermodynamik direkt zur Differentialgleichung der gewünschten Beziehung übergehen.

4. Im Zusammenhang mit der Anwendung der Maschine auf den Gegenstand des chemischen Gleichgewichts sind die folgenden Punkte hervorgehoben worden:

a. Im Gegensatz zu der Behauptung von T. B. Robertson ist das Massenwirkungsgesetz nicht ein Ausdruck der Gleichgewichtsbedingung in einem System, dessen Zustandsgleichung $p(v-d) = RT$ ist.

b. Die Ableitung des Gesetzes der Konstanz des Löslichkeitsproduktes für einen gelösten Stoff, der in Lösung dissociiert, schliesst keinerlei Annahmen hinsichtlich der Natur des Gesetzes in sich, das das Gleichgewicht zwischen den undissociierten Molekülen mit ihren Dissociationsprodukten regelt. Folglich wird die theoretische Grundlage

für das Gesetz des Löslichkeitsproduktes im Falle starker Elektrolyte durch die Tatsache, dass sie dem Massenwirkungsgesetz nicht gehorchen, nicht vernichtet, wie dies Stieglitz geschlossen hatte.

5. Es ist gezeigt worden, dass viele unserer Gleichungen, die das van 't Hoffsche i enthalten, eine unnötige Anzahl von Annahmen involvieren, und dass jede Gleichung in zwei einfachere zerlegt werden kann, von denen die eine nur die Ionen, die andere nur die nichtionisierten Moleküle betrifft. Der Vorteil dieser Behandlungsweise wird durch eine Betrachtung der Versuchsergebnisse von Noyes und Sammet über die Löslichkeit von Orthonitrobenzoesäure illustriert.

Laboratory of Physical Chemistry.
University of Illinois. Urbana. Ill.

Ist der Eisen–Nickel–Meteorit eine stabile oder eine metastabile Erscheinungsform?

Von

W. Guertler.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 6. 10.)

1.

Seit das intensive Studium der Metallegierungen und speziell die mikroskopische Beobachtung uns gelehrt hat, mit welcher Lebhaftigkeit und (bei hinreichender Zeit) auch Vollständigkeit die Reaktionen zwischen Kristallen zu verlaufen vermögen, sind besonders zwei nonvariante Gleichgewichte zwischen drei Kristallarten lebhaft diskutiert worden. Bei beiden spaltet sich eine Kristallart mittlerer Zusammensetzung bei Erreichung eines gewissen unabänderlichen Temperaturpunktes in zwei andere Kristallarten:

Das eine Gleichgewicht tritt im Kohlenstoffstahl auf. Die festen Lösungen von Kohlenstoff im γ-Eisen zerfallen bei der Abkühlung bei 700° in die ganz schwach kohlehaltigen Kristalle von α-Eisen und in Cementit. Dieses Gleichgewicht ist wegen seiner eminenten Bedeutung für die ganze Eisenindustrie schon seit Jahrzehnten der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen und kann heute als ein gelöstes Problem betrachtet werden.

Der zweite Fall tritt in den Nickel-Eisenlegierungen auf. Eine bei höhern Temperaturen in allen Verhältnissen bestehende gegenseitige feste Lösung von β-Nickel und γ-Eisen[1]) zerfällt bei tiefern Temperaturen

[1]) Die feste Lösung zwischen β-Nickel und γ-Eisen ist eine kontinuierliche. Anfangs hatten Tammann und ich [Zeitschr. f. anorg. Chemie **45**, 211 (1905)] angenommen, dass die Schmelzkurve aus zwei getrennten Ästen bestände, welche sich in einer Spitze bei etwa 35 Gw.-Pr. Nickel träfen. Diese Spitze war so geformt, dass die Verlängerung beider Kurvenäste über dieselbe hinaus oberhalb des experimentell beobachteten andern Kurvenastes zu liegen kam. Dies würde bedeuten, dass die beobachteten Punkte der Schmelzkurve der Ausscheidung metastabiler Kristalle entsprechen würde, während stabilere Kristalle mit höher verlaufender Schmelzkurve ausblieben. Dies ist fraglos eine unwahrscheinliche Annahme. Zur Annahme der Spitze wurden wir durch Abweichung der beobachteten Punkte um 20—30°

in α-Eisen mit geringerm Nickelgehalt und in α-Nickel mit einem geringern, aber immer noch sehr hohen Eisengehalt (cf. Fig. 1). Wo diese Temperatur des nonvarianten Gleichgewichtes genau liegt, lässt sich nicht genau bestimmen. Wie weiter unten gezeigt werden soll, steht nur so viel fest, dass sie bei relativ tiefen Temperaturen, vielleicht in der Nähe von 0°, liegt, bei welchen die Reaktionsgeschwindigkeit in einem oder anderm Sinne so gering ist, dass wir bei einer gewissen gegebenen niedrigen Versuchstemperatur schwer feststellen können, ob sich die Reaktion in dieser oder in entgegengesetzter Richtung vollzieht, d. h. ob wir uns unterhalb oder oberhalb der nonvarianten Gleichgewichtstemperatur befinden.

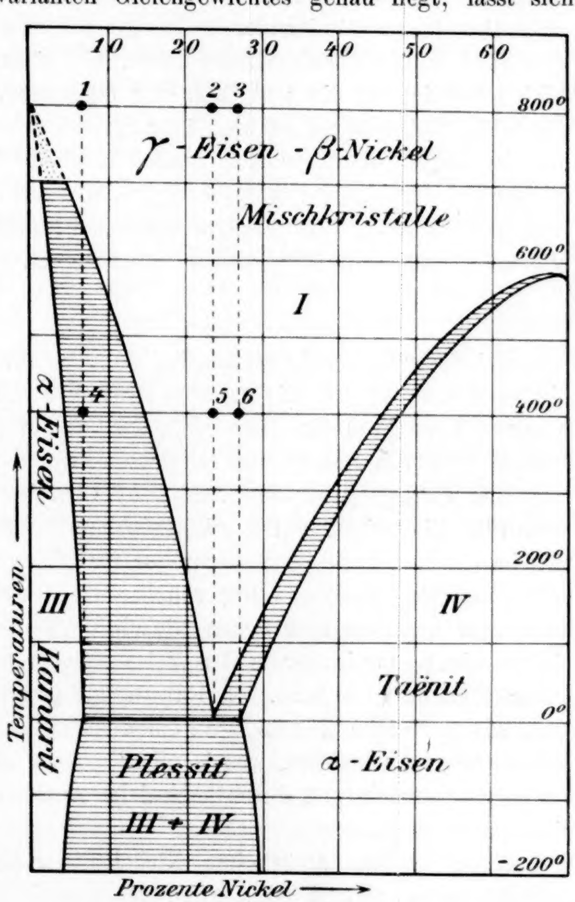


Fig. 1.

Wohl aber können wir nach der Theorie Osmonds[1]) ungefähr die Konzentration angeben, welche die drei Kristallarten auf diesem Gleichgewicht haben müssen. Wir besitzen nämlich in dem Meteoreisen natürliche Eisen-Nickellegierungen. In ihnen finden wir zwei verschiedene Kristallarten

voneinander (also um 10—15° von einer Mittellage) veranlasst. Diese Abweichungen scheinen aber doch wohl innerhalb der Fehlergrenzen zu liegen. Es scheint mir deshalb, unsere erste Auffassung dahin zu korrigieren, dass die Kurve in kontuierlichem Verlauf die Schmelzpunkte der beiden Komponenten verbindet, und sich demgemäss auch nur eine einzige Reihe fester Lösungen abscheidet.

[1]) Vgl. Osmond und Cartaud, Revue de Métallurgie 1, 70 (1904).

vor: die eine ist eine feste Lösung von Nickel in α-Eisen, die andere eine feste Lösung von Eisen in α-Nickel. Wir können wohl mit grosser Sicherheit annehmen, dass diese beiden Kristallarten, die so ausserordentlich lange miteinander in innigster Berührung bleiben konnten, sich auch aneinander abgesättigt haben. Wir können deshalb mit grosser Wahrscheinlichkeit die analytisch sich ergebenden Zusammensetzungen der beiden Kristallarten als die Sättigungskonzentrationen auffassen. In der Tat zeigen diese Analysen recht konstante Werte von 6 bis 7% Nickel auf der einen, von etwa 27% Nickel auf der andern Seite. Wir nehmen deshalb die Sättigungsgrenzen der Mischungslücke bei 6 bis 7% einerseits und etwa 27% Nickel anderseits an.

2.

Bei dieser Theorie ist es natürlich Voraussetzung, dass das natürliche Meteoreisen mit den technischen Nickel-Eisenlegierungen identisch ist. Dies ist in der Tat die Auffassung Osmonds, welche auch von Rinne und Boecke vertreten wird[1]).

Den entgegengesetzten Standpunkt vertreten Fränkel und Tammann[2]). Sie zeigen durch ausgezeichnete mikrographische und thermische Studien, dass die Struktur der natürlichen und der künstlichen Eisen-Nickellegierungen völlig voneinander verschieden ist, und dass man zwar aus dem natürlichen Nickel-Eisen die Struktur des künstlichen, nicht aber in reversibler Weise aus der des künstlichen die des natürlichen erhalten kann. Tammann und Fränkel schliessen daraus, dass das natürliche Nickel-Eisen einen instabilen Zustand darstellt, das künstliche einen stabilen, was ja allerdings an sich zunächst als eine durchaus plausible und durch zahlreiche Analogien in der Natur möglich gemachte Annahme erscheint.

Auch in dem natürlichen Nickel-Eisen findet man Übergänge zwischen dem α- und γ-Zustande, der am einfachsten mit Hilfe der Magnetisierbarkeit studiert wird. Untersucht man Meteorite mit Nickelgehalt unter 6%, so findet man beim Erhitzen bei gewissen Temperaturen ein Verschwinden der Magnetisierbarkeit, bei der Abkühlung eine Wiederkehr. Es handelt sich fraglos um eine reversible Umsetzung. Ob die Übergangstemperaturen mit denjenigen identisch sind, die man im künstlichen Nickel-Eisen beobachtet, lässt sich nicht ohne weiteres feststellen. Die beobachteten Temperaturen schwanken in beiden Fällen je

[1]) Vgl. die Erhitzungsversuche mit dem El-Inka-Meteorit. Neues Jahrb. f. Mineral. ebd. S. 227 ff. (1907).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **60**, 416 (1908).

nach den Versuchsbedingungen in ausserordentlichem Masse, und ich habe an anderer Stelle gezeigt[1]), dass die Resultate um so undeutlicher werden müssen, je häufiger der Versuch an demselben Probestücke angestellt wird.

Aus dieser Reversibilität im Meteorit schliessen Fränkel und Tammann mit zwingender Notwendigkeit, dass, wenn der α-Zustand, in welchem wir den Meteorit auffinden, gemäss ihrer Hypothese instabil ist, es dann auch der andere, der β-γ-Zustand sein muss.

Die Frage, ob nun in der Tat das Meteoreisen bei allen Temperaturen einen instabilen Zustand darstellt, oder ob es mit den gewöhnlichen künstlichen und stabilen Nickel-Eisenlegierungen identisch ist, ist für Metallographen von ganz ungeheuerer Bedeutung. Wir haben kein anderes Beispiel der in einem dystektikalen Gleichgewicht zustande gekommenen Strukturen, die sich zu solcher Vollkommenheit ausbilden konnten, wie infolge der unermesslichen kosmischen Zeiträume die Strukturen des Meteorits. Falls aber wirklich diese Strukturen nur durch den Einfluss der langen Zeiträume aus unsern bekannten Strukturen gebildet sind, gewinnen wir daraus die nutzbringendsten Schlüsse auf den Mechanismus der Reaktionen, die sich in den Legierungen spontan zu vollziehen streben.

3.

Das intensive Studium der Metallegierungen hat uns nun gelehrt, dass ganz unabhängig von allen chemischen Gleichgewichtsbeziehungen in den Kristallgemischen Kräfte tätig sind, welche die gleichartigen Bestandteile zueinander zu ziehen und in ein einheitliches Kristallgefüge einzuordnen streben. Diesen von F. Rinne[2]) mit dem Namen „Sammelkristallisation“ belegten Prozess habe ich in meinem Handbuch das „Einformen“ genannt. Er äussert sich in einfachster Weise bei Flüssigkeiten durch sofortiges Zusammenfliessen zweier miteinander in Berührung gebrachter Tropfen in homogenen Kristallmassen, durch ein Wachstum der Korngrösse und Abnahme der Kornzahl mit der Zeit und in heterogenen Gemengen in etwas komplizierter Weise, die ich an anderer Stelle beschrieben habe[3]). Es sei auch auf die wertvollen Betrachtungen von Campbell[4]) hingewiesen.

Ich möchte nun den Versuch unternehmen, die Unterschiede der Strukturen des künstlichen und natürlichen Nickel-Eisens

[1]) Guertler, Handbuch der Metallographie 1910, Bd. I, S. 212.
[2]) Gesteinskunde, S. 147 (1905).
[3]) Guertler, Handbuch der Metallographie 1910, Bd. I, S. 160 ff., 330.
[4]) Proc. Inst. Mech. Engineers, S. 859—882 (1905).

durch diese Vorgänge ohne Annahme eines instabilen Zustandes des natürlichen Nickel-Eisens zu erklären.

Die Meteorite, welche für uns die wertvollsten sind und die interessantesten Strukturen zeigen, sind diejenigen mit etwa 10 bis 20% Nickel, deren Zusammensetzung also zwischen den Punkten 1 und 3 liegt. Oberhalb der Sättigungskurve bilden diese Legierungen homogene



Fig. 2.

Massen. Beim Überschreiten derselben scheiden sich aus diesen γ-Kristallen zunächst α-Kristalle in Form eines Segregates aus. Die Lagerung, diese „Segregates" in den γ-Kristallen pflegt wie gewöhnlich eine nach gewissen Gesetzen geordnete und von der innern Struktur der Kristalle des Segregates abhängige zu sein. Es entstehen in jedem einzelnen ursprünglichen Kristall mehrere neue Individuen der α-Kristalle.

Mit fallender Temperatur verschiebt sich die Zusammensetzung der

Kristalle entlang der Sättigungskurve bis zum dystektischen Punkt. Hier wird das nonvariante Gleichgewicht erreicht, der Rest der γ-Kristalle spaltet sich auf in ein sogenanntes dystektisches oder eutektoides Gemenge der Kristalle b und d, welches dem Eutektikum bei der Kristallisation aus dem Schmelzflusse völlig analog ist.

Man müsste also zuletzt ein gewisses regelmässig angeordnetes System der α-Kristalle und, die Zwischenräume zwischen diesen ausfüllend, ein eutektoides Gemenge der α-Eisen- und der α-Nickelkristalle finden.

Der Meteorit zeigt nun derartige Strukturen in der Tat in ausserordentlich schöner Ausbildung (vgl. Fig. 2). Die Segregatkristalle sind in Form grosser Balken zu sehen, enthalten 6 bis 7 % Nickel, was in unserer Figur der Konzentration 1—4 entsprechen würde, sind regelmässig angeordnet wie die Flächen eines Oktaeders und sind umgeben von dem Eutektoid, dem sogenannten Plessit.

Das dritte Strukturelement, das wir in dem Meteorit finden, der Taënit, umzieht die Kamazitbalken in feinen, hellen Streifen.

Die Kamazitbalken sind von mächtiger Ausdehnung; sie sind mit blossem Auge direkt in dem Meteoriten zu sehen, vielfach mehrere Zentimeter lang, ferner nach vier Richtungen orientiert, und man kann erkennen, dass sie die Flächengerippe eines regulären Oktaeders bilden. Es kann, wie Fränkel und Tammann schon sagten, gar kein Zweifel bestehen, dass diese Strukturen nicht innerhalb eines isotropen Mediums, also aus dem Schmelzfluss entstanden sein können, sondern in einem andern anisotropen Medium, d. h. also, aus andern Kristallen, einem „Segregans" und, wie wir annehmen, aus den β-γ-Kristallen. Die zum Vergleich beigefügte Abbildung 3 der schon erwähnten Nickel-Siliciumlegierung in mehrfacher Vergrösserung ist auf diese Weise entstanden. In einer bisher homogenen Grundmasse haben sich die weissen Blätter gebildet. Sie sind nach vier herrschenden Richtungen orientiert, und diese Orientierung wechselt von einem Individuum der ursprünglichen Muttersubstanz zum andern, denn jedes Individuum des Segregans hat eine andere Lage im Raum; deswegen muss auch die Lage der Segregatteilchen, die sich nach den Achsen der Kristalle richtet, in jedem Korn eine andere sein, und nach dem völligen Zerfall muss aus der verschiedenen Lagenanordnung der Segregatkristalle an den einzelnen Stellen das Vorhandensein der verschiedenen Körner und sogar ihre Abgrenzung im einzelnen noch in ungefähren Umrissen erkennbar sein.

In den Meteoreisen läuft nun oft die Orientierung dieser Nadeln in einem ganz einheitlichen System durch den ganzen Meteorblock.

Ich habe selbst in der Sammlung dar Harvard University in Cambridge mächtige Blöcke gesehen, bei denen diese drei Richtungen sich ohne irgendwelchen Wechsel durch die ganze Masse hindurchziehen [1]). Dies kann man auf zwei Wegen erklären; entweder muss der ganze grosse Block in solchen Fällen ursprünglich ein einziges mächtiges Kristallindividuum gewesen sein, was mir eine durchaus nicht unwahrschein-

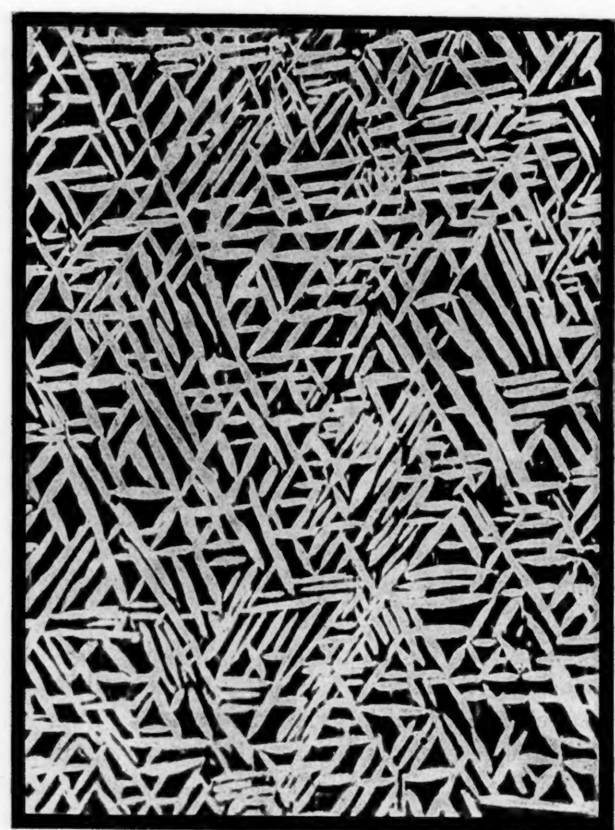


Fig. 3.

liche Annahme scheint, oder es sind viele kleinere Körner vorhanden gewesen; in jedem von ihnen hat sich nach der Umsetzung das Segregat nach einer andern Richtung orientiert, und erst unter dem Einfluss des Einformens hat die Umorientierung der einzelnen Partien nach drei einheitlichen Richtungen stattgefunden.

[1]) Ebenso beschreiben in einer hochinteressanten Abhandlung neuern Datums Rinne u. Boecke (Neues Jahrb. f. Mineral. usw., S. 229 (1907) einen unigranen Meteorit von der Grösse $57 \times 52 \times 37$ cm.

Die Ausbildung des Kamazits während der langsamen Abkühlung haben wir uns demnach so vorzustellen: An einzelnen Punkten im Innern des ursprünglichen Kristalls beginnt er sich zuerst zu bilden. Er wächst dann fort nach bestimmten Richtungen, die durch die Struktur des Mutterkristalls bedingt sind. Unter dem Einfluss der langen Zeiträume kommt das Einformen stark zur Geltung. Die vorhandenen Segregatindividuen ziehen mit Energie neu sich bildende und neu gebildete Segregatpartikelchen an sich und wachsen unter ständiger Absättigung auf ihre Sättigungskonzentration ständig weiter an. Die übrige Kristallmasse anderer Zusammensetzung wird gleichzeitig immer weiter zurückgedrängt. Durch die einformende Wirkung der grossen Kamazitbalken speziell in nächster Nähe derselben tritt hier eine Verarmung an eisenreicher Substanz ein, und die zurückgebliebene Masse setzt deshalb die zweite Kristallart, den Taënit, in grösserm Masse ab. So entstehen zusammenhängende Streifen von Taënit, die den Kamazit von allen Seiten umgeben. Dies ist eine Erscheinung, welche durchaus nicht isoliert steht, sondern bei der ganz ähnlichen Kristallisation von Eutektiken um Primärkristalle herum eine sehr häufige Analogie besitzt[1]). Die Ausbildung feiner Randstreifen des andern Bestandteils um die Primärkristalle herum tritt auch hier oft genug ein.

In einer Abhandlung über Thermometermorphose und Sammelkristallisation teilen auch Rinne und Boecke[2]) mit, dass sie beim Anlassen ein Breiterwerden der Taënit-Streifen beobachteten, und dass dieses auf dem Auswandern des Taënits aus dem Plessit beruhte.

So findet auch der Taënit seine Erklärung. Endlich tritt dann, wenn die Temperatur weit genug gesunken ist, der Endzerfall ein, indem die letzten Teile der Mutterkristallmasse sich in das Eutektoid, den Plessit, spalten, welcher die noch übrigen Räume ausfüllt.

Die Struktur des Meteorits würde also völlig den theoretischen Erwartungen entsprechen und erscheint ganz analog derjenigen, die ich beispielsweise in den Nickel-Silicumlegierungen mit 37 Atomprozent Silicium künstlich erzeugen konnte. Der einzige Unterschied ist der, dass die Struktur im Meteoreisen so ganz abnorm gross, sogar makroskopisch ist. Nachdem wir die Wirkung des Einformens kennen, und über seine Wirkungsweise und Effekte orientiert sind, kann es auch nicht verwunderlich sein, dass die innere Struktur der Kamazitwürfel anders ist, als die des ebenfalls in Würfeln kristallisierenden α-Eisens mit 6% Nickel. Aber es muss in der Tat auffallen, dass es auf keine

[1]) Näheres vergleiche im Handbuch der Metallographie Bd. I, S. 262ff.

[2]) Mineral. u. petrog. Mitteil. **27**, 393 (1908).

Weise gelingt, im künstlichen Nickeleisen die Struktur des Meteorits, wenn auch in viel feinerer Ausbildung, zu erzielen.

Dass die Versuche Fränkels und Tammanns, die Strukturen durch mehrtägiges Abkühlen in flüssiger Luft, durch Erhitzung auf hohe Temperaturen auf aluminothermischem Wege oder durch Impfen des gewöhnlichen Nickeleisens mit Meteoreisen bei der Abkühlung aus der Schmelze künstlich zu erzielen, nicht von Erfolg waren, wäre nach der Theorie der Identität beider Modifikationen auch anders gar nicht zu erwarten gewesen: Bei hohen Temperaturen kann die Struktur, die aus den α-Formen besteht, nicht möglich sein, und bei den äusserst niedrigen Temperaturen der flüssigen Luft können wir keine Reaktionsgeschwindigkeit und kein wirkliches Fortschreiten des Einformungsprozesses erwarten.

4.

Wir kommen damit zu der zweiten entscheidenden Frage: Warum erhalten wir die meteoritische Struktur nicht bei der Abkühlung des technischen Nickeleisens und nicht bei der Abkühlung des vorher erhitzten und homogen gemachten Meteoreisens? Sehen wir doch bei andern ähnlichen Fällen, wie in den erwähnten Nickel-Siliciumlegierungen, ferner bei der sogenannten β-Kristallart des Kupferzinns, bei der γ-Kristallart des Kupferaluminiums und andern mehr ähnliche Strukturen unter analogen Gleichgewichtsbedingungen bei der Abkühlung mit Regelmässigkeit (wenn auch bei weitem noch nicht so makroskopisch gross wie im Meteorit) ausgebildet auftreten? Die Antwort auf diese Frage ist die folgende: Die (sogenannte „dystektische") Gleichgewichtstemperatur liegt im erstern Falle über 800°, im zweiten bei etwa 600° und im dritten oberhalb 600°. Im Nickel-Eisen scheint dagegen diese Temperatur nicht weit über Zimmertemperatur, möglicherweise sogar unterhalb derselben zu liegen. Der Grund dieser Annahme ist folgender: Bei der Abkühlung scheiden die Kristalle bei Erreichung der Sättigungskurven feste α-Eisen- oder α-Nickellösungen aus. In beiden Fällen also magnetisierbare Kristalle. Wir können also das Passieren dieser Kurven durch das Auftreten der Magnetisierbarkeit bei der Abkühlung erkennen. Geht man von einer völlig homogenisierten Legierung bei hohen Temperaturen aus, so muss sogar die Temperatur dieses ersten Auftretens beim ersten Abkühlungsversuche **genau** der Lage der Sättigungskurven entsprechen. Nun ist es eine bekannte und von vielen Forschern bestätigte Tatsache, dass die Legierungen mit 25% Nickel bei der Abkühlung bis auf Zimmertempe-

ratur unmagnetisierbar bleiben. Diese hat also fraglos noch nicht die Sättigungskurven und noch weniger die Horizontale *bcd* überschritten. Da diese die einzige Legierung ist, die bis zu den tiefsten Temperaturen unmagnetisierbar bleibt, dürfte sie dem dystektischen Punkte entsprechen.

Daraus folgt aber, dass im Nickel-Eisen die Ausbildung der charakteristischen meteoritischen Struktur erst bei recht tiefen Temperaturen erfolgen kann. Anderseits wissen wir, in wie ausserordentlich starkem Masse die Einformungsgeschwindigkeit von der Temperatur abhängig ist, und können uns nicht darüber wundern, dass Vorgänge, die bei 600° ohne weiteres deutlich und sichtbar werden, bei Zimmertemperatur so schwach verlaufen, dass sie sich dem Auge entziehen. Beim Zerfall der Kristalle müssen wir vielmehr annehmen, dass die einzelnen Partikelchen der Kristalle *b* und *d* im eutektoiden Gemenge sich in so winzigen Dimensionen ausscheiden, dass uns eine mikroskopische Auflösung der Struktur dieses Gemenges mit unsern Instrumenten nicht gelingt.

Es sind vielmehr ganz ausserordentlich lange Zeiträume nötig, um bei den geringen Temperaturen, die, ohne die Dystektikale zu überschreiten, in diesem System überhaupt nur möglich sind, eine deutliche eutektoide Zerfallsstruktur hervorrufen. Nur die ungeheuern Zeiträume, die dem Meteorit sowohl bereits während des Umwandlungsvorgangs bei langsam sinkender Temperatur, wie auch nach dessen Beendigung zur Verfügung stehen, erzielen diese Wirkung.

Das Hauptargument, das Fränkel und Tammann dagegen anführen, dass sich die Struktur in sehr langen Zeiträumen gebildet hat, ist das, dass in diesem Falle die Struktur sehr feinkörnig sein müsste. Dieser Schluss erscheint mir nicht zwingend. Die Korngrösse im Metallgemisch hängt ab erstens von den beiden Faktoren der Kernbildung der Kristallisationsgeschwindigkeit, über welche beide Tammann seinerzeit die klassischen Aufklärungen geliefert hat, und ferner aber auch von dem Einformen, welches Tammann und Fränkel nicht berücksichtigen. An Stelle der Kristallisationsgeschwindigkeit tritt hier die Reaktionsgeschwindigkeit.

Kühlen wir ein kristallisiertes System unter einem Umwandlungs- oder Umsetzungspunkt ab, so beginnt die Bildung der neuen Kristalle von einzelnen Kernen aus. Bilden sich in der Zeiteinheit viele Kerne, oder ist die Kristallisationsgeschwindigkeit gering, so erreichen die einzelnen Individuen nur geringe Ausdehnung, ehe durch ihre gegenseitige Berührung der Prozess zu Ende kommt, und wir erhalten ein

feinkörniges Gemenge. In unserm Fall wissen wir nun, dass bei der Umwandlung des reinen Eisens und Nickels die α-Kristalle aus den β-, bzw. γ-Kristallen stets sehr pünktlich und ohne wesentliche Verzögerung der Kernbildung entstehen. Die festen Lösungen anderer Metalle in gegebenen Ausgangsmetallen zeigen in der Regel fast dieselben Fähigkeiten zur Kernbildung oder Unterkühlung wie diese Ausgangsmetalle selbst. (Nur die eventuell, wegen der Konzentrationsänderungen beim Übergange notwendig werdenden Diffusionsvorgänge verzögern sich notwendig und verschleppen damit den ganzen Umwandlungsvorgang.) Wir können deshalb voraussetzen, dass auch die gesättigten Kristalle an sich eine prompte Kernbildung ohne Verzögerung aufweisen.

Was nun zweitens die Reaktionsgeschwindigkeit anbelangt, so haben wir es hier mit einem Zerfall, nicht mit einer Synthese einer neuen Kristallart zu tun. Die Geschwindigkeit kann deshalb hier auch nicht von Diffusionsgeschwindigkeit abhängen, weil ein Transport von Substanz nicht nötig ist. Es kann jedes einzelne Molekül der β-γ-Kristalle ungehindert in die Moleküle der beiden α-Kristalle zerfallen, und ein kurzer Zeitraum kann nur die Vereinigung dieser neuen Moleküle zu sichtbaren Kristallen verhindern. Die Reaktionsgeschwindigkeit an sich ist deshalb gegenüber dem Vorgang des Einformens als praktisch unendlich gross anzusehen. Bei mehr oder weniger prompter Kernbildung beider im dystektischen Zerfall entstehenden α-Kristallarten (bei denen obendrein auch noch eine gegenseitige Impfwirkung anzunehmen ist), und bei rascher Zerfallsgeschwindigkeit müsste also ein Schliffbild entstehen, das, von einer gewissen Anzahl Zentren ausgehend, ein ultramikroskopisch feines Gemenge der beiden α-Kristallarten gebildet zeigte, wie sonst die einzelnen Individuen eines homogenen Kristallkonglomerates. Eine solche Struktur aber mit unsern Instrumenten aufzulösen, ist unmöglich.

Nun setzt der Einformungsprozess ein. Die kleinen vereinzelten Individuen ziehen sich zueinander hin und lagern sich mit Hilfe eines Diffusionsvorgangs aneinander an. Dies ist in unserm Falle der entscheidende Vorgang. Er ist es, der durch die notwendigerweise niedrige Temperatur gehemmt wird und nur in Ermanglung langer Zeiträume die charakteristische, meteoritische Struktur deshalb auch nicht zur Ausbildung kommen lässt.

5.

Wir kommen nun zu den lehrreichen und interessanten Erhitzungsversuchen von Fränkel und Tammann. Dieselben wurden an Da-

mara- und Toluka-Eisen angestellt, deren Zusammensetzung etwa zwischen 1—4 und 3—6 liegt, die also aus den beiden Strukturelementen Kamacit, Taënit und endlich ihrem Gemenge, dem Plessit, bestehen. Dieselben sind räumlich relativ weit voneinander entfernt. Erhitzt man das System nun auf Temperaturen von 800—1200°, was etwa der Lage der Punkte 1, 2 und 3 der Figur entspricht, so wird zunächst, ehe noch Substanztransporte über die relativ grossen, millimeterweiten Entfernungen der verschiedenen Kristallarten sich durchsetzen können, jedes einzelne Strukturelement in das β-γ-Feld übergehen. Hierdurch befinden sich jetzt alle Teilchen in demselben Homogenfelde und unterscheiden sich nur durch ihre Konzentrationen. In den Kamazitkristallen wird, von einzelnen Zentren ausgehend, eine Umwandlung einsetzen und als Folge davon sich in den grossen Kamazitbalken eine polygonale Struktur ausbilden, deren einzelnen Körner sich um die entstandenen Kerne herum gebildet haben. Das gleiche wird in den Taënitstreifen vor sich gehen.

Der Plessit endlich wird einen Übergang seiner heterogenen Kristallgemenge in homogene Massen nur einer Kristallart zeigen. Hier wird die Reaktion am langsamsten verlaufen, weil bei dem Reaktionsvorgang in dieser Richtung die Synthese einer neuen Kristallart aus zwei andern erfolgt und ständig die Substanz aus den Kristallen an den Reaktionsherd heran diffundieren muss. In diesem Strukturelement ist also die Umsetzungsgeschwindigkeit an die Diffusionsgeschwindigkeit gebunden. Gleichzeitig mit dieser Umwandlung geht dann auch bei den herrschenden hohen Temperaturen der Einformungsprozess und der Ausgleich der entstandenen verschiedenen Konzentrationen 1, 2 und 3 der neuen Mischkristalle durch Diffusion vor sich.

Der springende Punkt ist also der: alle drei Strukturelemente gehen bei der Erhitzung (auf etwa 800°) — jedes zunächst für sich, es handelt sich ja um millimeterweite Entfernungen — in die Kristalle I des neuen β-γ-Feldes über. Gemäss der Zusammensetzung der drei verschiedenen Substanzen, aus welchen sie entstanden sind, haben die entstandenen β-γ-Kristalle zunächst auch drei verschiedene Zusammensetzungen: die aus Kamazit gebildeten 7%, die aus Plessit gebildeten 24% und die aus Taenit gebildeten 27% Nickel.

Gleichzeitig setzt nun aber auch — langsamer als die Umwandlung verlaufend — der Ausgleich der verschiedenen Konzentrationen durch Diffusion ein, und damit beginnt dann die Verwischung der Grenzen zwischen den drei Umwandlungsprodukten der drei ehemaligen Strukturelemente. Dieser Ausgleichsprozess kann natürlich nicht rever-

sibel sein. Die einmal ausgeglichenen Konzentrationen können sich ohne Abkühlung unter die Umwandlungskurven nicht wieder entmischen.

Dieser theoretisch zu erwartende Verlauf deckt sich nun meiner Überzeugung nach absolut mit dem von Fränkel und Tammann experimentell beobachteten. Auch ich selbst habe Beobachtungen an einem Damara-Meteoreisen angestellt und genau dieselben Beobachtungen gemacht. Nach einigen Tagen haben sich die Grenzen der ursprünglichen Gefügebestandteile verloren, und es hat sich eine einheitliche homogene Masse gebildet.

Es wird ausserdem noch in dem Kamazit und dem Taënit nicht die Umwandlung mit gleicher Geschwindigkeit vor sich gehen, sondern von den individuellen Faktoren beider Arten abhängen, auch wird die Einformungsgeschwindigkeit nicht die gleiche sein, da a priori anzunehmen ist, dass eine von beiden Kristallarten die grössere einformende Kraft hat. Und endlich müssen wir auch voraussetzen, dass bei dem Ausgleich der Konzentrationen mit verschiedener Geschwindigkeit das Eisen in die nickelreichen Kristalle, und das Nickel in die eisenreichen hineindiffundiert.

Die Versuche von Fränkel und Tammann belehren uns darüber, dass es in unserm Falle die Kristalle der Zusammensetzung 3 sind, welche am schnellsten sich bilden und (unter Aufnahme von Eisen und sukzessiver Veränderung ihrer Konzentration) anwachsen.

Die schiesslich erhaltenen Massen sind nun nach Auffassung Aller und auch der von Fränkel und Tammann identisch mit dem gewöhnlichen Nickel-Eisen.

Bei andern Versuchen erhitzten Fränkel und Tammann nur auf rund 400°, was den Punkten 4, 5 und 6 in der Fig. 1 entsprechen würde. Jetzt befinden sich die Kamazitkristalle innerhalb eines Zweiphasengebietes zwischen der Major- und Minorkurve der gegenseitigen Löslichkeit der α- und γ-Kristalle. Es muss also in den Kamazitbalken ein Zerfall eintreten und langsam sichtbar werden. Das war in der Tat der Fall. Im Gegensatz dazu befinden sich die Taënitstreifen auch bei dieser tiefern Temperatur wieder in einem homogenen Felde (Punkt 6), so dass eine Veränderung ihrer Struktur (Übergang aus einem Homogenfelde in ein anderes) sich wieder wenig ausprägen kann.

Im Plessit endlich wird die synthetische Reaktion bei der wesentlich niedrigen Temperatur ganz erheblich langsamer verlaufen. Auch das wurde von Fränkel und Tammann so beobachtet.

Es stehen deshalb meiner Meinung nach die beim Anlassen beobachteten Erscheinungen durchaus mit den nach den allgemeinen

mikrographischen Gesetzen zu erwartenden völlig im Einklang. Es ist deshalb der Schluss auf den Übergang einer hypothetischen metastabilen Form des natürlichen Nickel-Eisens in die stabile des künstlichen nicht zwingend. Ganz besonders ist das Auftreten von Zerfallskernen im Kamazit bei 400° eine Notwendigkeit, die sich ohne weiteres aus dem Osmondschen Diagramm ergibt. Und es ist deshalb ebenso die Annahme einer instabilen α-Modifikation des Eisens im Meteorit, die sich bei 400° in eine stabile Modifikation umwandeln soll, auch nicht zwingend.

Damit fällt auch die Schlussfolgerung aus der Beobachtung eines reversiblen Umwandlungspunktes im meteorischen Eisen auf ein reversibles Gleichgewicht zwischen zwei instabilen Formen. Bewiesen war nur, dass entweder beide, sowohl die α-, wie die β-, γ- oder aber keine von beiden in einer metastabilen Form existieren müssen, und wir sahen, dass die letzte Annahme durchaus die Erscheinungen zu erklären vermag.

6.

Wir gelangen also zusammenfassend zu folgendem Resultat:

1. Die Strukturen des Meteorits lassen sich durchaus nach den allgemeinen bei den künstlichen Legierungen beobachteten mikrographischen Gesetzen verstehen, wenn man eine äusserst langsame Bildung dieser Strukturen annimmt.

2. Der Umstand, dass analoge Strukturen im künstlichen Nickel-Eisen nicht erhalten werden können, lässt sich durch die niedrige Lage der dystektischen Temperatur und die relativ kurzen Zeiträume, die zur Ausbildung der Strukturen zur Verfügung stehen, zwanglos erklären.

3. Der beim Erhitzen beobachtete Übergang der meteoritischen Struktur in die des gewöhnlichen Nickel-Eisens steht durchaus mit den allgemeinen mikrographischen Gesetzen im Einklang.

4. Die künstliche Rückbildung meteoritischer Strukturen in kürzern Zeiträumen nach Zerstörung derselben durch Anlassen erscheint von vornherein theoretisch ausgeschlossen.

5. Die Unterschiede der Strukturen des meteoritischen und künstlichen Nickel-Eisens lassen sich somit restlos auf allgemeine mikrographische Erscheinungen zurückführen, und es liegt keinerlei Notwendigkeit vor, metastabile Zustände für das meteoritische Nickel-Eisen anzunehmen.

Nachschrift:

Während der Durchsicht dieser Korrekturen erhalte ich die Druckschrift eines von Benedicks kürzlich bei den Verhandlungen des in-

ternationalen Kongresses zu Düsseldorf 1910 gehaltenen Vortrages. Benedicks macht darin die Mitteilung, dass es ihm gelungen ist, in einem Nickel-Eisen mit 12 Gew.-Pr. Nickel durch langsame Abkühlung in 60 Stunden tatsächlich künstlich Plessit zu erhalten. Es sei deshalb auf diese interessante Mitteilung hier ausdrücklich verwiesen.

Benedicks nimmt die eutektoide Plessitlinie bei 360° an. Vielleicht ist dies etwas hoch gegriffen. Anderseits überzeugt mich eine von Rinne[1]) gemachte Mitteilung, wonach man im Kamazit in staubförmiger Verteilung feinen Taënit auffinden kann, welcher fraglos als Segregat im Kamazit infolge von abnehmender Löslichkeit des Nickels in demselben aufzufassen ist, davon, dass die Dystektikale des Plessitzerfalls höher als Zimmertemperatur liegen muss, da erst unterhalb dieser Horizontalen eine solche Segregatbildung einsetzen kann.

[1]) Neues Jahrb. f. Mineral. usw. **2**, 157, 158 (1905).

Berlin, Technische Hochschule.
Juni 1910.

Das kapillarelektrische Phänomen im Schmelzfluss.

Von

G. von Hevesy und R. Lorenz.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 6. 10.)

Einleitung.

Im Gegensatz zu dem viel bearbeiteten wässerigen Quecksilberkapillarelektrometer, worüber mehr als 100 Abhandlungen erschienen sind[1]), liegt nur eine Untersuchung über das aus geschmolzenen Metallen und Salzen aufgebaute Kapillarelektrometer vor, die von Luggin[2]), der die Kombinationen, bestehend aus $Hg|ZnCl_2$ geschmolzen, $Hg|KNO_3NaNO_3$, bzw. $Pb|LiBrKBr$ geschmolzen, untersuchte.

Luggin fand, dass auch in den eben erwähnten Fällen die Oberflächenspannung des Metalls eine Funktion des angelegten Potentials ist, die erhaltenen elektrokapillaren Kurven jedoch nur einen aufsteigenden Ast aufweisan, und sah darin die Bestätigung seiner Anschauung, „wonach der Abfall der elektrokapillaren Kurve durch den Wasserstoffgehalt des Elektrolyten bedingt wird, und der Abfall ausbleibt, wenn man wasserfreie geschmolzene Salze anwendet".

In der vorliegenden Untersuchung sollte geprüft werden, ob die aus geschmolzenen Metallen und Salzen aufgebauten Kapillarelektrometer ein von den wässerigen prinzipiell verschiedenes Verhalten zeigen, oder sich schmelzflüssige Kombinationen ermitteln lassen, die gleichfalls kapillarelektrische Kurven parabelähnlichen Laufes zeigen.

Der Nernstschen Anschauung der galvanischen Stromerzeugung entsprechend, lassen sich solche Kurven dann erwarten, wenn die Konzentration des Elektrometermetallkations grösser als die der Lösungstension entsprechende Konzentration $c > C$ ist, jedoch keinen so grossen Betrag erreicht, dass die durch die kathodische Polarisation verursachte

---

[1]) Die diesbezügliche Literatur ist bei Palmaer [Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 187 (1907)] zusammengestellt.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 674 (1896). Vining, Ann. Chim. Phys. [8] **9**, 272 (1906), versuchte, geschmolzenes $ZnCl_2$ als Elektrolyten anzuwenden, konnte jedoch wegen der Undurchsichtigkeit des nicht chemisch reinen $ZnCl_2$, dem Auftreten von Gasblasen usw. keine kapillarelektrischen Messungen ausführen.

Verarmung in der Umgebung der Kathode den Fall $c = C$, bzw. $c < C$ nicht mehr zu erreichen vermag.

Der Fall, dass c die Kationkonzentration des Elektrometermetalles entstanden, entsprechend dem Gleichgewichte:

$$Me_1 + Me_2\,\text{Anion} \rightleftarrows Me_2 + Me_1\,\text{Anion}$$

zu klein, kleiner als C wird, ähnlich wie in den mit Cyankalium versetzten wässerigen Systemen, liess sich, insbesondere mit Rücksicht auf die hohen Temperaturen, nicht erwarten, auch hätte dem leicht ababgeholfen werden können durch Zusatz des Elektrometermetallsalzes, da ja die meisten geschmolzenen Salze in allen Verhältnissen miteinander mischbar sind.

Wie weit der andere Fall zu grosse Konzentration am Elektrometermetallkation c — dank dem oben erwähnten Gleichgewichte — auftritt, und infolgedessen die Kathodenumgebung ihre Fähigkeit, an den oben erwähnten Kationen infolge kathodischer Polarisation zu verarmen, bis c gleich, bzw. kleiner als C wird, einbüsst, konnte nur durch Experimente entschieden werden. Doch liess sich erwarten, dass, je weiter Elektroden und Elektrolytenmetall voneinander in der Spannungsreihe entfernt sind, desto eher die zu grosse störende Konzentration an c ausbleibt. Es führte diese Überlegung zum Schlusse, dass Elektrometer die kapillarelektrischen Kurven von parabelähnlichem Laufe zeigen sollen, zweckmässig aus edlen Metallen und Salzen unedler Metalle aufgebaut werden.

Das Experiment bestätigte diese Anschauung. Elektrometer wie das aus Blei geschmolzen / Kaliumchlorid geschmolzen aufgebaute zeigen das bekannte Verhalten wässeriger Quecksilber-Schwefelsäurekombinationen.

Die Beobachtung, dass beim Schmelzflusselektrometer viel grössere, etwa 1000 mal so grosse Polarisationsströme erforderlich sind, um Kapillareffekte zu erhalten, als bei dem wässerigen Elektrometer, lenkte unsere Aufmerksamkeit auf die Frage nach der kapillarelektrischen Empfindlichkeit verschiedener Kombinationen. Von diesem Standpunkte aus wurden ausser den schmelzflüssigen Systemen:

$$Pb\left\{\begin{matrix} NaJ \\ NaCl \end{matrix}\right., \quad Pb\left\{\begin{matrix} KJ \\ KCl \end{matrix}\right., \quad Pb \mid KCl, \quad Sn\left\{\begin{matrix} LiCl \\ KCl \end{matrix}\right., \quad Hg\left\{\begin{matrix} LiNO_3 \\ NaNO_3 \end{matrix}\right..$$

noch das übliche $Hg \mid H_2SO_4$-Elektrometer wie auch die aus $Hg \mid$ Erdalkalijodid in wasserfreiem Pyridin gelöst und das aus $Hg \mid KCl$ in geschmolzenem $SbCl_3$ gelöst bestehenden untersucht, die zur Erzeugung eines Kapillareffektes erforderliche Stromstärke ermittelt.

Experimentelles.

Die Vorbedingungen des Aufbaues unserer Schmelzflusskapillarelektrometer bei den hohen bis zu 800° überschreitenden Temperaturen waren einerseits die grossen Fortschritte, welche die elektrische Widerstandsheizung mit Nickeldraht[1]) in den letzten Jahren gemacht hat, und die den Aufbau von weiter unten näher beschriebenen Kreuzöfen erlaubten, anderseits die Fortschritte der Quarzglasdarstellung, da oberhalb 650° nur noch Gefässe aus solchem benutzt werden konnten.

Die Heizvorrichtung.

Als solche diente ein elektrisch geheizter Kreuzofen, bestehend aus einem mit Nickeldraht gewickelten und mit Asbest isolierten Porzellankreuz, wie es in Fig. 1 abgebildet ist, das in einem mit Sand gefüllten Blechkasten untergebracht war. Der Blechkasten war oben wie üblich offen, enthielt jedoch auch zwei seitliche Öffnungen, durch welche die seitlichen Schenkel des Porzellankreuzes herausragten. Die letztern hatten an ihren Enden je einen Flansch. Die nur unbeträchtliche Öffnung zwischen letzterm und dem Blechkasten war mit in Wasserglas getränktem Asbest abgedichtet. Durch die seitliche Öffnung des Kastens, bzw. den horizontalen Kreuzschenkel hindurch, die durch ein Glimmerfenster verschlossen waren, konnten die Vorgänge in der Mitte des Ofens bequem verfolgt werden. Der zylindrische Beobachtungsraum hatte 5 cm Höhe und 6 cm Durchmesser, 4 cm betrug nämlich die lichte Weite des horizontalen, 6 cm die des vertikalen Schenkels. Im obern vertikalen Schenkel des Porzellanrohres wurde ein Quarz-, bzw. Hartglasreagenszylinder und darin die weiter unten näher beschriebene Kapillarelektrometereinrichtung untergebracht.

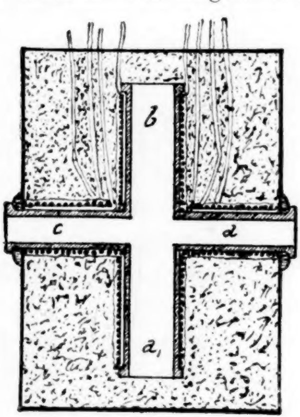


Fig. 1.

Die Heizung des Kreuzes.

Alle vier Kreuzschenkel waren mit Asbestgeklöppeltem, je 12, bzw. 10 m 1 mm starkem Nickeldraht gewickelt und einzeln geheizt, d. h. die horizontal liegenden Schenkel, in denen die gleichen thermischen

[1]) Vgl. R. Lorenz und G. v. Hevesy, Z. f. Elektroch. **16**, 187 (1910).

Verhältnisse herrschten, waren parallel geschaltet, und da sie gleichartig gewickelt waren, auch gleich stark geheizt. Nicht so die vertikalen Schenkel; hier strömt die warme Luft von unten nach oben, und um die gleiche Temperatur zu erlangen, musste man die zwei Schenkel verschieden stark heizen. Bei der angewandten, aus der Fig. 2 ersichtlichen Schaltung genügte ein Ampèremeter zur Messung der Gesamtstromstärke, wie auch zu der des in den einzelnen Windungen fliessenden Stroms. Als Stromquelle dient der Institutswechselstrom von 50 Volt Spannung; mit einer Stromstärke von 8 Ampère pro Schenkel konnte eine Temperatur von 1000° erzeugt werden. Die Konstanz des

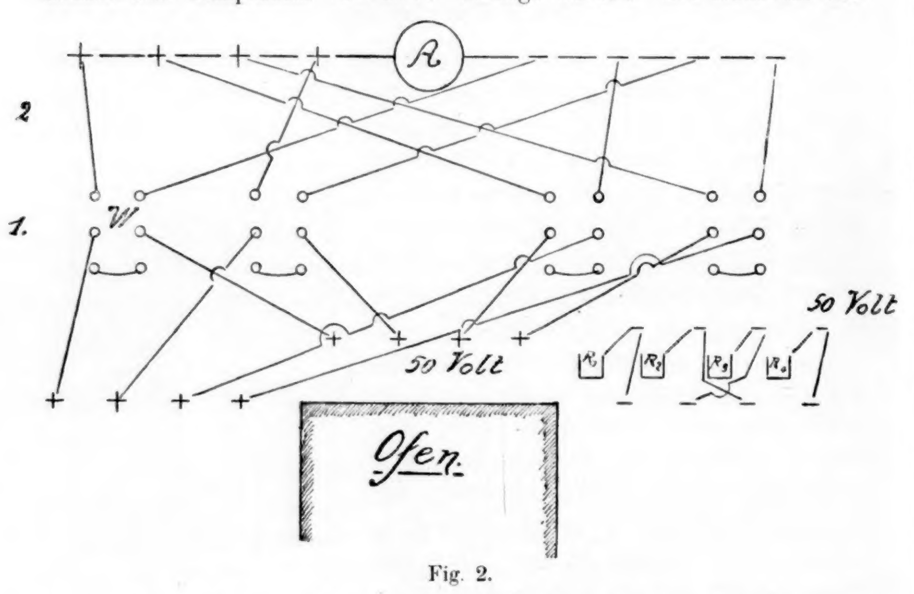


Fig. 2.

Temperaturfeldes betrug 5 bis 10°, sie konnte, falls erwünscht, auch auf eine kleinere Zahl heruntergedrückt werden, es war dazu nur eine genauere Regulierung der Vorschaltwiderstände notwendig. Als solche kamen ausser drei grossen Widerstandskästen von je 7 Ohm Widerstand drei mit den erstern parallel geschaltete Kurbelrheostate in Anwendung. Die letztern hatten nur einen Widerstand von 0·5 Ohm, waren jedoch sehr fein regulierbar.

Die bei den ersten Versuchen verwendeten Nickelheizkörper wurden bald durch Porzellankreuze ersetzt, da das Nickel nach kurzem Gebrauch bei hoher Temperatur durchbrannte. Die Porzellankreuze leisteten vorzügliche Dienste; es ist uns im Laufe der Untersuchung keins gesprungen, und auch das Temperaturfeld zeigt sich nicht viel weniger

konstant als beim Nickelkreuz, nur war die Einstellung der Temperatur etwas langsamer.

Die Messung der Ofen und der Schmelztemperatur geschah mit einem Thermoelement nach Le Chatelier oder mit einer Silber—Nickelkombination, die Thermokraft wurde an einem Siemensmillivoltmeter abgelesen.

Die Elektrometeranordnung.

Das Kapillarelektrometer bestand aus dem äussern Schmelzgefäss, 26 cm lang und 4·5 cm weit und unten geschlossen; in diesem wurde der Elektrolyt, z. B. $PbCl_2$ eingeschmolzen, und in dieses tauchte man die übrigen Teile des Apparates, die U-Röhre, deren kürzeres Ende, wie aus der Fig. 3 ersichtlich, aus einer angeschmolzenen Kapillare bestand, und die Graphitkathode, die in einem Porzellanschutzrohr lief und entweder in die Salzschmelze oder in manchen Fällen in das am Boden des Schmelzgefässes befindliche Metall tauchte. Das U-Rohr war 35 cm lang, hatte eine lichte Weite von 1 cm, die angeschmolzene und umgebogene Kapillare einen 1 mm starken Durchmesser und eine Länge von 10 cm. Im U-Rohr, dessen einen Schenkel die Kapillare bildete, befand sich das geschmolzene Metall, z. B. Blei, und grenzte innerhalb der Kapillare an das geschmolzene Salz. In das Metall tauchte im weiten Schenkel der U-Röhre die zweite Graphitelektrode. Sie war durch ein Porzellanrohr geschützt, das durch einen die U-Röhre schliessenden Gummistopfen hindurchging. Am U-Rohr war seitlich 3 cm vom Gummistopfen entfernt noch ein Glasrohr angeschmolzen, und an diesem ein Gummischlauch befestigt, durch Drücken oder Blasen im letztern konnte das Metall in der Kapillare bewegt oder ausgeblasen werden.

Die obigen Angaben beziehen sich auf die Hartglasapparate, die bis zu 650° — das äussere Schmelzgefäss bis zu 700° — benutzt werden konnten. Bei der entsprechenden Quarzglasapparatur hatte das weite Schmelzgefäss nur eine lichte Weite von 3·5 cm und war nur 15 cm lang, die weitere Wand — hier befand sich ja keine weitere Schmelze mehr — ersetzten drei angeschmolzene Quarzstäbe.

Befestigung der Einzelteile.

Das weite Schmelzgefäss, oben mit einem Rand versehen, hing in einem Messingring, der zwei seitliche Verlängerungen aus Messing hatte, die mit einer dicken Asbestschnur umwickelt waren. Mit der Hilfe dieses Messingringes senkte man das weite Reagensglas in den obern vertikalen Schenkel des Kreuzofens.

Die übrigen Teile des Apparats waren mit Hilfe von Schrauben in einem entsprechend durchbohrten Messingbolzen festgehalten. Dieser trug ausser der U-Röhre noch die eine der Elektroden enthaltenden Porzellanröhre und ein übliches Thermoelement-Porzellanschutzrohr. Der Messing-

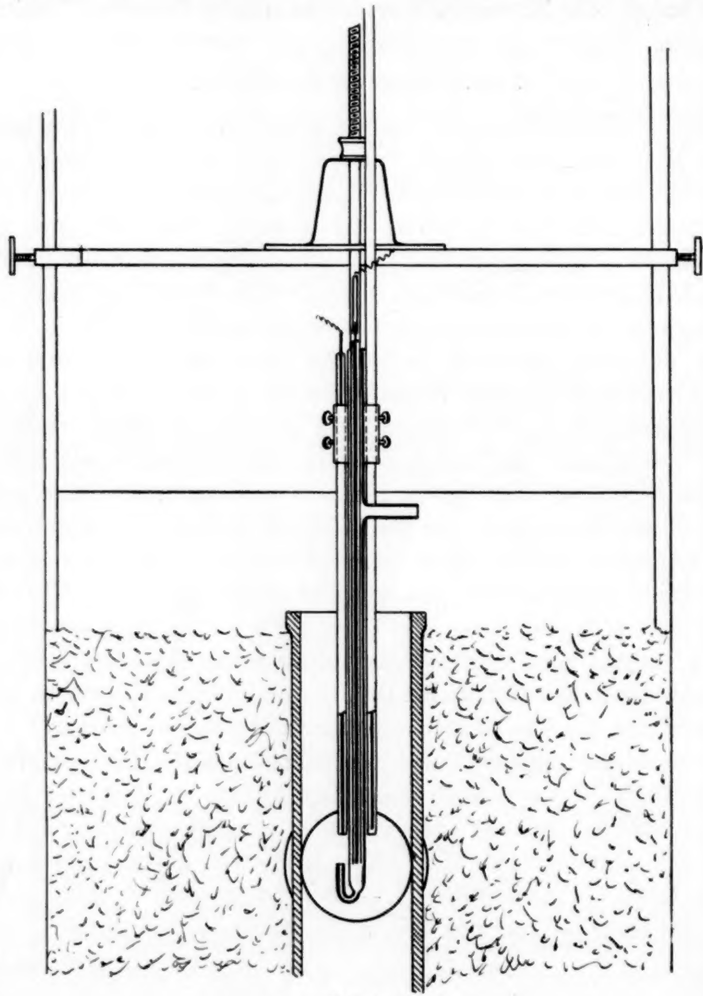


Fig. 3.

bolzen stand mit Hilfe eines Dreikantes mit einer Messingscheibe in Verbindung. Letztere konnte in allen Richtungen auf einer gleichfalls aus Messing bestehenden, kreisförmigen Unterlage verschoben werden. Auch die Unterlage — wie aus Fig. 3 ersichtlich, an seitlich am Ofenkasten angebrachten Eisenstangen befestigt — konnte auf

und ab bewegt werden. Es konnten so die Einzelteile des Apparates ganz fein eingestellt werden. Auch für grosse Stabililtät war solcherart gesorgt. Da noch Zuckungen von 0·01 mm ermittelt worden sind, so war eine solche durchaus erforderlich.

Die Zuführung des Polarisationsstromes.

Die aus dem reinsten Achesongraphit[1]) bestehenden Elektroden waren am obern Ende mit dünnen Kupferblechstreifen umwickelt und auf die übliche Weise mit dem weitern Apparate verbunden.

Als Stromquelle dienten 1 bis 5 Akkumulatoren. Diese waren über eine Walzenbrücke kurz geschlossen, die es gestattete, beliebige elektromotorische Kräfte von 0 bis 10 Volt abzuzweigen. Im Stromkreise befanden sich drei Widerstandskästen mit 1 bis 1000, 1000 bis 300000 Ohm, und ein Graphitwiderstand, ferner ein Milliampèremeter von Siemens, ein Millivoltmeter von derselben Firma, das zur Messung von unterhalb 1 Milliampère liegenden Stromstärken dient, und ein Unterbrecher. Die abgezweigte E. K. zeigte ein im Nebenschluss angebrachtes Voltmeter an, die Klemmspannung ein im Nebenschluss des Kapillarelektrometers geschaltetes d'Arsonvalsches Galvanometer. Dem letztern — als Voltmeter benutzt — waren $2 \cdot 10^6$ Ohm vorgeschaltet. Der beobachtete Ausschlag wurde mit dem einer bekannten E. K. verglichen. Die Zeitmessung geschah mit einem Metronom.

Die Beobachtung der Änderung der Oberflächenspannung

geschah mit Hilfe eines Fernrohres, das auf einen Eisentisch aufmontiert war und seitlich wie vertikal nach allen Richtungen verschoben werden konnte. Ausser dem Fadenkreuz sah man im Okular noch neun parallele Striche, es entsprach bei einer Entfernung von 25 cm vom Gegenstand ein Teilstrich 0·12 mm, es konnten also Zuckungen von 0·012 mm noch ziemlich sicher geschätzt werden.

Das Einschmelzen der Salze.

Die angewandten Salze $PbCl_2$, $CdCl_2$, KCl, KJ, NaJ, $NaCl$, $LiCl$, $SnCl_2$, $NaNO_3$ und $LiNO_3$ wurden erst zur Entwässerung in Glas-, Porzellan- oder Platingefässen geschmolzen. Nur die Entwässerung von $LiCl$, das bekanntlich sehr hygroskopisch ist, und die des $SnCl_2$, das im HCl-Strom geschmolzen werden musste, verursachten einige Schwierigkeiten. Auch lässt sich $LiCl$ in Glas nicht gut einschmelzen. Die in

[1]) Der Kohlengehalt dieser Elektroden beträgt 99·8 %.

der Platinschale und auch in Glas zuerst wasserklare Schmelze wird nach kurzer Zeit undurchsichtig, es trübt sich das Glas — Jenenser Hartglas —, indem vermutlich ein Austausch zwischen Lithium und den im Glas enthaltenen Alkalien stattfindet, das Glas wird förmlich porzellanisiert. Dass Lithium besonders leicht im Glase elektrolytisch wandert, hat Tegetmeyer[1]) nachgewiesen. Günstiger lassen sich Gemische von *LiCl* und *KCl* einschmelzen, aber auch hier werden die Glaswände nach ein bis zwei Stunden undurchsichtig und verhindern jede weitere Beobachtung. Auch Blei porzellanisierte das Glas, jedoch nur bei wesentlich höhern Temperaturen in der Nähe von 600° und langsamer.

Beim Einschmelzen der Jodalkalien störten regelmässig geringe Jodspuren, herrührend vom Zerfall von durch Hydrolyse entstandenem *HJ*. Sie färbten die Schmelze braun, ähnlich den gefärbten braunen Jodlösungen[2]) und erschwerten dadurch die Beobachtung des Metallfadens in der Kapillare. Durch ganz geringe Spuren von *KCN* konnte dies färbende Jod entfernt werden, die Schmelze wurde momentan durchsichtig und zeigte nur noch eine schwache Absorption im Blau, wie es die meisten geschmolzenen Salze zeigen.

Bei der Untersuchung des Systems Blei, reines Bleichlorid störte das Auftreten der Bleinebel[3]), die Beobachtung, welche die Chlorbleischmelze ähnlich wie Jod die Kaliumjodidschmelze färben. Um die Bleinebel zu vermeiden, wurde in der Nähe des $PbCl_2$-Schmelzpunkts beobachtet. Die letztere Vorsichtsmassregel war bei der Untersuchung von $PbCl_2$, *KCl*-Gemischen nicht mehr erforderlich, da das *KCl* entnebelnd wirkt[4]). Die wasserfreien Salze wurden in weiten Gefässen eingeschmolzen, und in diese dann der ganze Apparat sehr langsam hinuntergesenkt. Nachdem letzterer die Ofentemperatur angenommen hatte, wurde das Metall in kleinen Stücken in den weiten Schenkel der U-Röhre hineingeworfen, es schmolz unter der Salzschicht und stieg allmählich in die Kapillare auf.

Die Vorbehandlung der Metalle.

Die benutzten Metalle Blei, Kadmium, Zinn, Wismut waren vorher im Vakuum oder unter einer Salzschmelze geschmolzen, um die

---

[1]) Wied. Ann. **49**, 18 (1890).

[2]) Vgl. Waentig, Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 513 (1909).

[3]) Vgl. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze.

[4]) R. Lorenz, Z. f. Elektroch. **13**, 582 (1907).

bei den kapillarelektrischen Beobachtungen ausserordentlich störenden Gaseinschlüsse, die alle Metalle reichlich enthalten[1]), zu entfernen. Am wirksamsten zeigte sich das Schmelzen im Vakuum, denn metallisches Zinn $1^1/_2$ Stunden lang unter beständigem Rühren unter geschmolzenem Kochsalze bei 900° erhitzt, gab noch beträchtliche Gasmengen ab, enthielt jedoch noch immer Wasserstoff eingeschlossen.

Vor jedem Versuche überzeugte man sich, ob der Metallfaden nach erfolgter Bewegung durch Drücken oder Blasen in den seitlich an der U-Röhre (siehe S. 447) angebrachten Gummischlauch wieder seine ursprüngliche Lage einnimmt. Am günstigsten stellten sich die Bleifäden wieder ein, am ungünstigsten die von Kadmium und Wismut, es wurde deshalb bei den meisten Versuchen Blei als Elektrometermetall verwendet. Aber auch die Bleifäden stellten sich nicht mehr richtig ein, wenn das Blei die Glaswand — was stets nach einigen Stunden der Fall war — bereits korrodierte, wir verwendeten deshalb zu jedem Versuch eine neue Kapillare, auch die Quarzkapillaren konnten nur einmal benutzt werden.

Der Kapillardurchmesser wurde jeweils durch Auswägen mit Quecksilber ermittelt und betrug immer nahe 1 mm, engere Kapillaren verstopften sich zu leicht und veranlassten zu häufige Störungen.

Alle die benutzten Metalle und Salze waren reinste Präparate von C. A. F. Kahlbaum, die Quarzgefässe stammten von W. C. Heraeus in Hanau, die Hartgläser von Schott und Gen. in Jena, Porzellankreuz und Röhren aus der Berliner Porzellanmanufaktur.

Aus geschmolzenen Salzen und geschmolzenen Metallen aufgebaute Kapillarelektrometer.

Bis auf die zuerst erwähnte Kombination, die nach dem Schema Blei in weitem Gefässe Elektrolyt | Blei in der Kapillare aufgebaut war, bestanden die übrigen Elektrometer aus einer Graphitanode, Elektrolyt und Metall in der Kapillare. Es war diese Anordnung erforderlich, um eine anodische Auflösung des Elektrometermetalls zu verhindern. Trat letzteres z. B. im System Blei | Kaliumchlorid | Blei ein, so rückte das Maximum nach mehrmaligem Polarisieren zu immer höhern Potentialen auf, und bald liess sich kein absteigender Ast mehr feststellen. Der Zusatz von Chlorblei zum Kaliumchlorid ruft dieselbe Wirkung hervor. Wie im folgenden noch ausführlich besprochen wird, verhindert das

---

[1]) Vgl. Z. f. Delachanal, Compt. rend. **130**, 561 (1909), der in 1 g Zinn 3·25 ccm H, 2·05 ccm CO, 1·94 ccm CO_2, 2·8 ccm CH_4 und 1·56 ccm Stickstoff fand.

Vorhandensein von etwa $^1/_{100}$ % $PbCl_2$ bereits das Auftreten eines absteigenden Astes der kapillarelektrischen Kurve.

Die Kombination Blei | Chlorblei.

$T = 520, 555, 600^0$. Die Oberflächenspannung Pb | $PbCl_2$ beträgt bei 600° 172,0 dyn/cm. Mit 0 bis 4 Volt kathodisch oder anodisch 10 Sek. lang polarisiert, konnte man keine Änderung der Lage des Bleimeniskus wahrnehmen, wobei eine Änderung der Oberflächenspannung von 0,05 % noch beobachtet werden konnte.

Steigerte man die polarisierende Spannung auf 8 Volt, so trat heftige Elektrolyse und Erwärmung der Grenzflächen Pb | $PbCl_2$ in der Kapillare auf, worauf man aus dem explosivartigen Auftreten von rotbraunen Metallnebeln in der Kapillare schliessen konnte, dabei bewegte sich der Bleifaden nach unten unabhängig davon, ob man anodisch oder kathodisch polarisiert hatte[1]). Die Stromstärke betrug hier bereits 0·2 Ampère.

Die elektrostatische Theorie des Kapillarelektrometers von Helmholtz vermag dieses Verhalten nicht zu deuten, doch liegt auch kein Widerspruch mit derselben vor, da sie sich nur auf polarisierbare Elektroden bezieht. In unserm obigen Falle ist diese Voraussetzung nicht erfüllt, denn Pb | $PbCl_2$ stellt ein unpolarisierbares System dar.

Die elektrochemische Theorie des Kapillarelektrometers lässt dieses Verhalten voraussehen, beim Polarisieren werden nur Bleiionen aus der Umgebung des Metalls ausgefällt, die Grenzfläche Pb | $PbCl_2$ bleibt dieselbe, wodurch auch die Oberflächenspannung Metall | Salz unverändert bleibt. Auch die Systeme Cd | $CdCl_2$ und Sn | $SnCl_2$ zeigen dasselbe Verhalten.

Das System Pb | NaJ, $NaCl$ (Eutektikum).

Fig. 4 stellt die elektrokapillare Kurve dieser Kombination bei 650° dar, ihre Abszisse ist die kathodische Polarisation in Volts, ihre Ordinate die in umgekehrtem Sinne aufgetragenen Zuckungen in Teilstrichen als relatives Mass der Oberflächenspannung. Wie aus der Figur ersichtlich, erreicht die Oberflächenspannung ihren höchsten Wert bei einer Polarisation von 1·44 Volt bezogen auf eine in das NaJ | $NaCl$ tauchende Graphitelektrode. Die Kurve hat eine ähnliche Form wie die beim

---

[1]) Es ist das ein sehr anschauliches Bild der explosivartigen Metallnebelbildung, wie sie bei plötzlicher lokaler Erwärmung auftritt, wie das ja oft an der Kathode bei der Chlorbleielektrolyse der Fall ist.

wässerigen Quecksilberkapillarelektrometer erhaltenen Lippmannschen Kurven, nur ist der aufsteigende Ast länger als der absteigende. Nachdem die angelegte Spannung — 2·02 Volt überschritten hat sinkt, bei steigender Polarisation die Oberflächenspannung nicht mehr. Der absteigende Ast beträgt nur $^1/_3$ des aufsteigenden Astes, doch kommt diesem Unterschiede keine prinzipielle Bedeutung zu, auch werden wir weiter unten eine schmelzkapillarelektrische Kombination kennen lernen, wo der absteigende Ast den aufsteigenden sogar übertrifft.

Kapillarelektrische Kurve des Systems *Pb* | *NaJ*, *NaCl* bei 650°

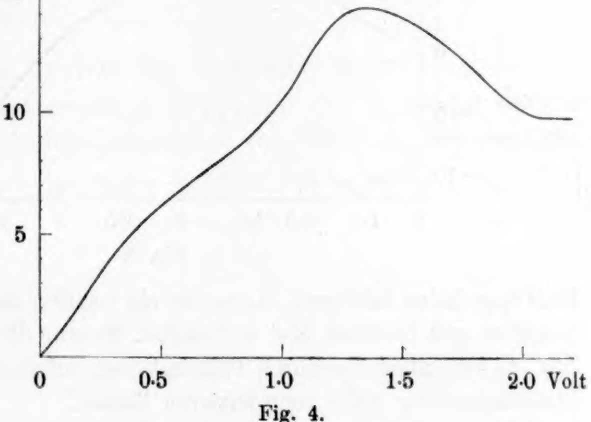


Fig. 4.

Es wurde vor jeder Beobachtung der oberste Bleitropfen ausgeblasen, die Oberfläche also gänzlich erneuert, nach Unterbrechung des Polarisationsstromes ging der Faden in kurzer Zeit genau in die Anfangslage zurück, bis das Maximum noch nicht erreicht war, in der Nähe des Maximums jedoch wurde der Faden weniger beweglich, es rührte das vermutlich von der Bildung einer Blei-Natriumlegierung her. Bemerkenswert ist, dass bereits mit 0·1 bis 0·2 Volt unterhalb des Maximums Andeutungen einer solchen Legierungsbildung auftreten.

Das System *Pb* | *KJ*, *KCl* (Eutektikum).

Das Maximum der Oberflächenspannung liegt hier bei einer kathodischen Polarisation von 1·36 Volts, also bei sehr nahe demselben Wert wie bei der Jodnatriumkombination. Diese Lippmannsche Kurve unterscheidet sich jedoch von der letztern durch ihren sehr langen absteigenden Ast, letzterer beträgt etwa das Doppelte des aufsteigenden Astes. Alle drei Versuche, die mit diesem System ausgeführt wurden, zeigten das Maximum bei sehr nahe demselben Wert bei 1·39, 1·32, bzw. 1·40 Volt nicht so den tiefsten Punkt des absteigenden Astes dieser Lage bei 3·7, 4·2, bzw. 4·9 Volt und bei — 10, — 8, bzw. — 13 Teilstrichen. Der absteigende Ast ist in einer sehr ausgeprägten Form vor-

handen, doch weniger gut reproduzierbar als der aufsteigende Ast, es rührt dieses von der bei diesen starken Polarisationen bereits mangelhaften Beweglichkeit des Bleifadens her. War die Beweglichkeit in der

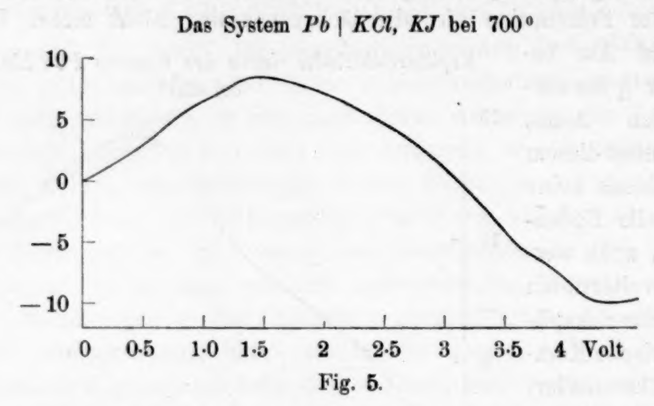


Fig. 5.

Bleikuppe keine sehr gute, so wurde ein neuer Versuch mit einer neuen Kapillare und frischem Blei vorbereitet. Es war dies unbedingt erforderlich, da sich sonst die durch Polarisationen erhaltenen Werte der Oberflächenspannung nicht reproduzieren liessen.

Das System *Pb* | *KCl*.

Diese Lippmannsche Kurve, bei 850° aufgenommen, stellt Fig. 6 dar. Die Ordinate ist die Oberflächenspannung in dyn/cm ausgedrückt, die hier durch Zuhilfenahme der Angaben von Lorenz, Kaufler

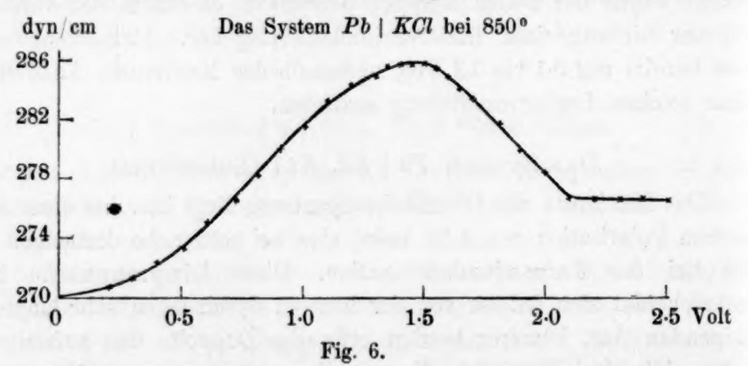


Fig. 6.

und Liebmann[1]) annähernd absolut ermittelt werden konnte. Das Maximum liegt sehr nahe bei demselben Potential 1·40 Volt, wie bei *NaJ*- und *KJ*-Kombinationen, die bei 150, bzw. 200° tiefern Temperaturen

---

[1]) Dissert. Zürich 1908. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3727 (1908).

aufgenommen wurden. Die Oberflächenspannung im Maximum beträgt ca. 286 dyn/cm, ist also mit 16 dyn/cm grösser als in nicht polarisiertem Zustande, im tiefsten Punkte des absteigenden Astes beträgt die Oberflächenspannung 277 dyn/cm, es endet dieser bei einer kathodischen Polarisation von 0·2 Volt und verläuft von da an, soweit der bereits steif gewordene Faden verfolgt werden kann, horizontal.

Auch hier wurden drei Kurven aufgenommen, die alle denselben Gang zeigten.

Das System *Sn* | *LiCl*, *KCl* (Eutek).

Die bei 600° aufgenommene Lippmannsche Kurve hat ein Maximum bei der kathodischen Polarisation von 1·04 Volt. Der absteigende

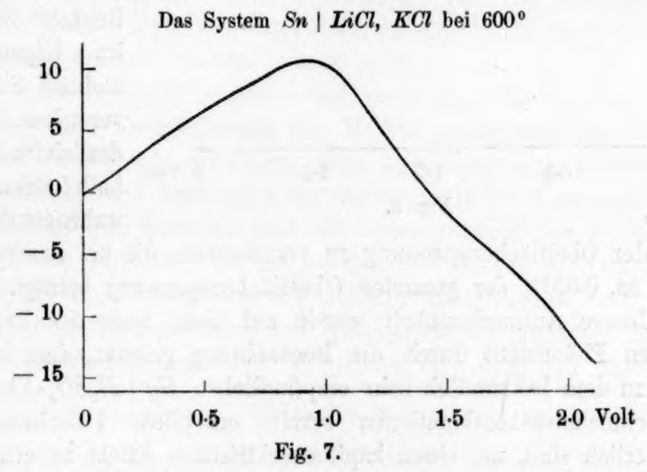


Fig. 7.

Ast ist sehr stark ausgeprägt und ist etwa zweimal solang wie der aufsteigende Teil der Kurve. Das Zinn stellt sich meistens nicht gut ein, nur in zwei Fällen konnte deshalb eine Lippmannsche Kurve aufgenommen werden, die ganz denselben aufsteigenden und etwas verschiedene absteigende Äste lieferten.

Das System *Hg* | $LiNO_3$, $NaNO_3$ (Eutektikum).

Eine ähnliche Kombination KNO_3, $NaNO_3$ untersuchte bereits Luggin[1]) und fand das Maximum bei einer kathodischen Polarisation von 0·68 Volt, wobei bei ihm als Anode Quecksilber diente, auch fand er, ob zwar nur ganz schwach ausgeprägt, einen absteigenden Ast, den er jedoch einer Nitritbildung im Elektrolyten zuschrieb. Wie aus

[1]) Loc. cit.

Fig. 8 ersichtlich, tritt das Maximum bei 0·86 Volt auf, es nimmt dann bei weiterer Polarisation bis zu 1·6 Volt die Oberflächenspannung ab, wobei der absteigende Ast etwa die Hälfte des aufsteigenden Astes beträgt.

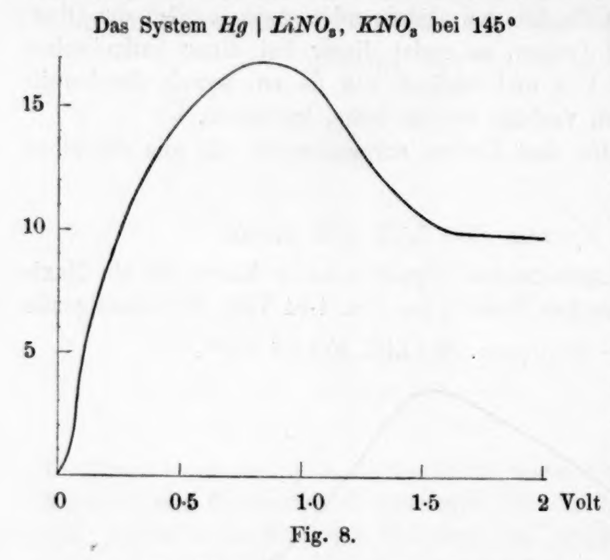


Fig. 8.

Über die Empfindlichkeit des Kapillarelektrometers.

Unter „kapillarelektrischer Empfindlichkeit" wollen wir im folgenden die kleinste Stromstärke verstehen, die erforderlich ist, um innerhalb 5 Sekunden eine wahrnehmbare Änderung der Oberflächenspannung zu verursachen, die bei unserer Anordnung ca. 0·05 °/₀ der gesamten Oberflächenspannung beträgt.

Unsere Aufmerksamkeit wurde auf diese Seite des kapillarelektrischen Phänomens durch die Beobachtung gelenkt, dass im Gegensatze zu dem bekanntlich sehr empfindlichen $Hg \mid H_2SO_4$-Elektrometer bei Schmelzflusskombinationen bereits erhebliche Polarisationsströme erforderlich sind, um einen kapillarelektrischen Effekt zu erhalten.

Tabelle 1 enthält die Empfindlichkeit einiger Kapillarelektrometer.

Tabelle 1.

	Kombination	Empfindlichkeit (Ampère)	Temperatur
1.	$Hg \mid H_2SO_4$, 1-norm.	$2{\cdot}5 . 10^{-9}$	18°
2.	$Hg \mid BaJ_2$ in Pyridin, $^1/_{20}$-norm.	$8 . 10^{-7}$	18
3.	$Hg \mid KCl$ in geschm. $SbCl_3$ gelöst	$1{\cdot}5 . 10^{-6}$	145
4.	$Hg \mid LiNO_3$, KNO_3, Eutek. geschm.	$0{\cdot}9 . 10^{-7}$	145
5.	$Hg \mid LiNO_3$, KNO_3, Eutek. geschm.	$1{\cdot}4 . 10^{-7}$	245
6.	$Sn \mid LiCl$, KCl, Eutek. geschm.	$8{\cdot}2 . 10^{-6}$	600
7.	$Pb \mid KCl$ geschm.	$3 . 10^{-5}$	850

Von diesen Versuchen dient bei Versuch 2 als Lösungsmittel wasserfreies Pyridin, der Versuch 3 wurde unternommen, um das Verhalten dieses Kapillarelektrometers mit dem aus „wirklichen geschmol-

zenen Salzen" aufgebauten Elektrometer zu vergleichen, da das geschmolzene Antimontrichlorid nicht selbst ionisiert ist, und ihm nach Klemensievicz[1]) nicht der Charakter eines geschmolzenen Salzes zukommt. Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist die Empfindlichkeit dieser Kombination eine wesentlich geringere, als die des $Hg \mid H_2SO_4$-Elektrometers und steht näher zu denen schmelzflüssiger Systeme.

Die Aufnahme einer Lippmannschen-Kurve des $SbCl_3$-Elektrometers scheiterte an einer sehr rasch eintretenden Steifheit des Quecksilberfadens, vermutlich von einem Antimongehalt verursacht.

Der geringen Empfindlichkeit des Schmelzflusskapillarelektrometers kommt keine prinzipielle Bedeutung zu, vielmehr wird sie von der hohen Temperatur, bzw. der von dieser herrührenden grossen Reaktions- und Diffusionsgeschwindigkeit verursacht, wie das ausführlicher erörtert werden soll.

Die kathodische Polarisation hat beim $Hg \mid H_2SO_4$-Elektrometer unmittelbar eine Verminderung der Merkuroionkonzentration der Umgebung an der Kathode zur Folge. Dass diese dann eine Erhöhung der Oberflächenspannung verursacht, hat bereits Griffith[2]) gezeigt, und G. Meyer[3]) fand vor kurzem, dass die Verminderung der H_2SO_4-Konzentration von $1{\cdot}69 \,.\, 10^{-3}$ normal auf $0{\cdot}8 \,.\, 10^{-3}$ normal die Oberflächenspannung des Quecksilbers von 60·3 (relatives Mass) auf 74·5 erhöht, und dass die Oberflächenspannung des Quecksilbers als Funktion der Merkurosulfatkonzentrationen seiner Umgebung sich nach der Formel:

$$\alpha = \frac{100 \lg (1 - b e^{-kc})}{\lg (1 - b)}$$

darstellen lässt, wo c die Konzentration, b und k Konstanten bedeuten.

Es führt übrigens schon die Anwendung des Prinzips vom beweglichen Gleichgewicht zu obigem Schlusse. Es wird sich nach diesem Prinzip, falls das Gleichgewicht eines Systems gestört ist, der Vorgang geltend machen, welcher der Störung entgegenwirkt. Werden Merkuroionen aus dem System $Hg \mid H_2SO_4$ durch kathodische Polarisation entfernt, so bedeutet das eine Störung des Gleichgewichts, das System wirkt der Störung entgegen und sucht einen Zustand geringerer Löslichkeit zu erlangen, es wird dieser nun durch Vergrösserung der Oberflächenspannung des Quecksilbers erreicht, denn es entspricht dieser

---

[1]) Bulletin de L'Académie de Cracovie 1908, 486.
[2]) Wied. Ann. **45**, 509 (1892).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 315 (1909).

Vergrösserung eine Verminderung des Dampfdruckes und so auch der Löslichkeit des Quecksilbers.

Die Verminderung der Merkuroionenkonzentration der Umgebung des Quecksilbermeniskus durch kathodische Polarisation ist die Resultante des Faradayschen Transportes und der Depolarisation. Je grösser die erstere, und je geringer die zweite Komponente ist, desto stärker ist auch die Vergrösserung der Oberflächenspannung $Hg \mid H_2SO_4$ beim Durchgang eines kathodischen Polarisationsstromes. Analog liegen die Verhältnisse beim System $Pb \mid KCl$ geschmolzen, auch hier werden entsprechend dem Gleichgewichte:

$$Pb + KCl \rightleftarrows PbCl_2 + 2K$$

Bleiionen in der Umgebung der Kathode vorhanden sein und durch kathodische Polarisation entfernt werden, auch hier wird die Änderung der Oberflächenspannung durch kathodische Polarisation um so grösser, je grösser der Faradaysche Transport, und je kleiner die Depolarisation ist. Da aber das elektrochemische Äquivalent, bzw. der Faradaysche Transport keine Temperaturfunktion ist, die Depolarisation dagegen — wie sich das insbesonders bei der Elektrolyse im Schmelzfluss[1]) beobachten lässt — mit der Temperatur sehr stark zunimmt, so wird die durch dieselbe polarisierende Stromstärke verursachte Änderung der Oberflächenspannung, (und so auch die kapillarelektrische Empfindlichkeit mit steigender Temperatur abnehmen.

In Übereinstimmung damit sehen wir aus der Tabelle 1, dass eine Erhöhung der Temperatur um 100° die Empfindlichkeit des $Hg \langle {LiNO_3 \atop KNO_3}$-Schmelzflusskapillarelektrometers von $0{\cdot}9 \,.\, 10^{-7}$ auf $1{\cdot}5 \,.\, 10^{-6}$ herunterdrückt.

Um die Frage zu entscheiden, ob im $Hg \mid H_2SO_4$-Elektrometer namhafte Restströme auftreten, hat Smith[2]) Lippmannsche Kurven mit derselben E. K. aufgenommen, die einmal direkt angelegt war, das andere Mal einen sehr grossen Widerstand von 10 Megohm passierte, und er fand, dass der aufsteigende Ast der Kurve vorwiegend unabhängig von der Depolarisation, war nach dem Überschreiten des Maximums jedoch die Depolarisation[3]) unter Umständen sehr beträchtlich wurde.

[1]) R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 433 (1900).

[3]) Eine andere Methode, die Frage zu beantworten, ob Depolarisation bei einer kathodischen Polarisation des $Hg \mid H_2SO_4$-Elektrometers im Gebiete des aufsteigenden Astes auftritt, würde folgende Überlegung liefern. Nach der bereits oben

An der Kathode des Schmelzelektrometers findet eine beträchtliche Depolarisation statt, es macht sich nicht nur das Einschalten von äussern Widerständen sehr empfindlich bemerkbar, schon die Höhe der Salzschicht in der Kapillare, die für den innern Widerstand des Elektrometers massgebend ist, beeinflusst die Ausschläge, weshalb die von uns ermittelten Lippmannschen Kurven stets bei derselben Höhe des Bleimeniskus in der Kapillare aufgenommen wurden.

Ebenso wie die kapillarelektrische Empfindlichkeit geschmolzener Kombinationen eine viel geringere ist, als die des $Hg \mid H_2SO_4$-Elektrometers, ist auch die Einstellung der Metallfäden schmelzflüssiger Systeme in ihre Gleichgewichtslage während der Polarisation eine viel langsamere, z. B. mit 0·1 Volt polarisiert, stellt sich ein $Hg \mid H_2SO_4$-Elektrometer, dessen Widerstand 100000 Ohm beträgt, noch momentan bei kathodischer Polarisation in ihre Gleichgewichtslage ein, bzw. führt um diese eine sehr stark gedämpfte Schwingung aus, erreicht jedoch den Widerstand des Systems, etwa 1 Megohm, so lässt sich der asymptotische Lauf der Einstellung verfolgen.

Bei der schmelzflüssigen $Pb \mid KCl$-Kombination lässt sich der zeitliche Verlauf der Einstellung während der Polarisation schon verfolgen, wenn der Widerstand des Elektrometers kaum 100 Ohm beträgt, wenn also erhebliche Polarisationsströme von mehrern Milliampère vorhanden sind. Die bequem verfolgbare Einstellung des Bleifadens beim letzt-

---

erwähnten Formel von G. Meyer lässt sich die Oberflächenspannung des Quecksilbers als Funktion der Merkuroionenkonzentration des Elektrolyten darstellen. Wäre keine Depolarisation vorhanden, so würde die Konzentration der Merkuroionen unter Vernachlässigung der Überführung um einen Betrag vermindert werden, welcher dem vom Polarisationsstrom beförderten Materialtransport entspricht; im Falle einer Depolarisation jedoch um einen entsprechend kleinern Betrag. Setzt man in die Meyersche Formel:

$$\alpha = 100 \frac{\lg(1 - be^{-kc})}{\lg(1 - b)}$$

für $C = \frac{m}{v} = \frac{Ai}{v}$ dem Faradayschen Gesetze entsprechend und differenziert nach der Polarisationsstromstärke i so erhält man:

$$\frac{d\alpha}{di} = 100 \frac{bke^{-kc}}{\log(1 - b)(1 - be^{-kc})}.$$

Es bedeuten hier k und b zwei bekannte Konstanten der Meyerschen Formel, A das elektrochemische Äquivalent, v das Volumen, auf welches sich die Verarmung der Hg-Ionen in der Umgebung des Quecksilbermeniskus beschränkt, also sehr wahrscheinlich die Kapillarschicht. Auf diese Weise lassen sich unter gewissen Voraussetzungen Stromverluste berechnen, allein aus der Änderung der Oberflächenspannung mit der polarisierenden Stromstärke und mit der Kationenkonzentration.

erwähnten Elektrometer erlaubt, in den Entstehungsmechanismus des absteigenden Astes einen Blick zu werfen. Stets leitet diesen eine Zunahme der Oberflächenspannung ein, bis nahe zum Maximum, wie das aus der Tabelle 2 ersichtlich ist.

Tabelle 2.

Polarisation mit 2 Volt, Widerstand des Elektrometers ca. 200 Ohm (Vergrösserung der Oberflächenspannung).

Zeit in Sek.	Zuckungen	Zeit in Sek.	Zuckungen
2	3·8	18	4·4
4	5·6	20	4·3
6	7·8	22	4·3
8	8·1	24	4·3
10	5·1	26	4·3
12	4·7	28	4·3
14	4·5	30	4·3
16	4·4		

Die allmähliche Einstellung, ob zwar sie bei der Anwendung stärkerer Polarisationsströme schneller Erfolg erschwerte, insbesonders die Aufnahme des absteigenden Astes der Lippmannschen Kurven schmelzflüssiger Systeme.

Über die Wirkung des Chlorbleizusatzes auf das $Pb \mid KCl$-Elektrometer.

Unsere bisherigen Betrachtungen beziehen sich auf Systeme, denen kein Salz des Elektrometermetalles zugesetzt war. Setzen wir nun dem System $Pb \mid KCl$ zu, so verringern wir dessen kapillarelektrische Empfindlichkeit. Die Abhängigkeit der Empfindlichkeit dieser Elektrometerkombination von der Chlorbleikonzentration ist aus den Zahlen der Tabelle 3 ersichtlich. Elektrometer, die mehr als 50 g $PbCl_2$ in 100 g Schmelze enthalten, zeigen keine Änderung der Bleioberflächenspannung mehr durch kathodische Polarisation, auch Ströme von 20 bis 30 Milliampère vermögen eine solche Änderung nicht hervorzurufen. Es ist hier die Bleiionkonzentration c bereits so gross, dass die Polarisierbarkeit der Bleikathode, welche nach Nernst[1]) durch $\frac{dE}{dc} = -\frac{RT}{c}$ dargestellt wird, praktisch auf Null sinkt.

Lippmannkurven parabolischen Laufes konnten wir schon in Systemen, die etwa 0·01% $PbCl_2$ enthielten, nicht mehr aufnehmen, wohl bekommt man hier durch kathodische Polarisation eine Vergrösserung der Oberflächenspannung, doch ist diese nur gering, und es fehlt jede Andeutung eines absteigenden Astes. Die vorhandene

---

[1]) Z. f. Elektroch. **3**, 53 (1896). — Siehe auch Krüger, Z. f. Elektroch. **16**, 522 (1910).

Bleiionenkonzentration ist hier bereits so gross, dass in der Umgebung der Bleikuppe auch eine kräftige kathodische Polarisation nur eine verhältnismässig geringe Verarmung an Bleiionen bewirkt. Aus demselben Grunde zeigen Kombinationen wie $Pb \mid SnCl_2$ $Cd \mid PbCl_2$ kein Verhalten eines Kapillarelektrometers; es ist bereits zuviel $PbCl_2$, bzw. $CdCl_2$ in der Schmelze vorhanden, entstanden gemäss dem Gleichgewicht:

$$Pb + SnCl_2 \rightleftarrows PbCl_2 + Sn,$$

bzw.

$$Cd + PbCl_2 \rightleftarrows CdCl_2 + Pb.$$

Es können deshalb Schmelzflusskapillarelektrometer nur aus edlen, bzw. halbedlen Metallen und aus Salzen unedler Metalle aufgebaut werden.

Über die Berechnung der dem Gleichgewichte $Pb + 2KCl \rightleftarrows 2K + PbCl_2$ entsprechenden Bleiionenkonzentrationen der Kaliumchloridschmelze aus der kapillarelektrischen Empfindlichkeit.

Das System $Pb \mid PbCl_2$ ist, wie wir sahen, völlig unempfindlich, die Kombination $Pb \mid KCl$ dagegen ein regelrechtes Kapillarelektrometer. Die Empfindlichkeit dieses Systems beträgt $0{\cdot}33 . 10^5$, d. h. es genügt bei unserer Anordnung, mit einem Strome von $3 . 10^{-5}$ Milliampère zu polarisieren, um eine Änderung der Oberflächenspannung des Bleis wahrzunehmen. Setzen wir zum KCl allmählich mehr und mehr $PbCl_2$ zu, so wird das System, wie aus den Zahlen der Tabelle 3 hervorgeht, immer unempfindlicher, d. h. man bedarf einer immer grössern Polarisation, um einen Kapillareffekt hervorzurufen. Nach dieser Überlegung ist die kapillarelektrische Empfindlichkeit unseres Systems bei konstanter Temperatur eine Funktion der Bleikonzentration der Schmelze, welche sich aus dem künstlich zugesetzten und in der Schmelze gemäss dem Gleichgewicht:

$$Pb + KCl \rightleftarrows 2PbCl_2 + 2K$$

bereits vorhandenen Chlorblei zusammensetzt. Es liegt diese letztere Konzentration unterhalb der chemisch-analytisch bestimmbaren Grenze, doch kann man sie nach unserer obigen Überlegung durch Extrapolation aus der kapillarelektrischen Empfindlichkeit ermitteln.

Tabelle 3.

% $PbCl$ im KCl	Empfindlichkeit	% $PbCl$ im KCl	Empfindlichkeit
X	$3{\cdot}0 . 10^{-5}$ Ampère	1	$3{\cdot}5 . 10^{-3}$ Ampère
$^1/_{1000}$	$1{\cdot}9 . 10^{-4}$ „	5	$5{\cdot}6 . 10^{-3}$ „
$^1/_{100}$	$4{\cdot}6 . 10^{-4}$ „	10	$7{\cdot}0 . 10^{-3}$ „
$^5/_{100}$	$2{\cdot}6 . 10^{-3}$ „	30	$9{\cdot}3 . 10^{-3}$ „
$^1/_{10}$	$1{\cdot}3 . 10^{-3}$ „	50	$2{\cdot}1 . 10^{-2}$ „
$^5/_{10}$	$2{\cdot}1 . 10^{-3}$ „		

Die Extrapolation ergibt einen $PbCl_2$-Gehalt der Kaliumchloridschmelze von ungefähr $^1/_{1000000}$ %, entsprechend einer Normalität von etwa 10^{-6}. Die hier angeführte Extrapolation ist insofern eine willkürliche, als Schmelzen, deren $PbCl_2$-Gehalt unterhalb $^1/_{1000}$ % liegt, möglicherweise eine andere Abhängigkeit der kapillarelektrischen Empfindlichkeit von der $PbCl_2$-Konzentration zeigen als im beobachteten Intervall von $^1/_{1000}$ % aufwärts. Diese Willkür der Extrapolation lässt sich jedoch beliebig vermindern durch die Untersuchung der Empfindlichkeit von noch weiter verdünnten Chlorbleischmelzen[1]).

Wir können mit Hilfe der soeben geschilderten Methode das unbekannte Glied C_3 des chemischen Gleichgewichtes:

$$\underset{C_1}{Pb} + \underset{C_2}{2\,NaCl} \rightleftarrows \underset{C_3}{PbCl_2} + \underset{C_4}{2\,Na}$$

oder ähnlicher Gleichgewichte, das auf analytisch-chemischem Wege nicht mehr bestimmbar ist, aus dem kapillarelektrischen Verhalten solcher Kombinationen ermitteln.

Dass die entsprechend der Anschauung von Gibbs[2]) und J. J. Thomson[3]) auch an der Grenzfläche $Pb\,|\,KCl$ stattfindende Bleichloridadsorption die Genauigkeit der obigen Berechnung nicht zu beeinflussen vermag, folgt aus der folgenden Überlegung.

Die Adsorption findet in einer Schicht statt, deren Volumen, falls wir als Oberfläche der Grenzschicht die einer Kugel von 1 mm Radius und als Schichtdicke mit Bakker[4]) $2\,.\,10^{-7}$ cm annehmen:

$$V = {}^2/_3\pi\,[(r+a)^3 - r^3] = {}^2/_3\pi\,[(0{\cdot}1 + 2\,.\,10^{-7})^3 - (0{\cdot}1)^3] = 4\,.\,10^{-9}\text{ ccm}$$

beträgt.

Da das Volumen unserer Schmelze etwa 300 ccm beträgt, müsste die Konzentration des $PbCl_2$ in der Grenzschicht mindestens das 10^8 derjenigen im Elektrolyten betragen, um $^1/_{10}$ % des $PbCl_2$-Gehaltes des Elektrolyten zu entziehen.

Das Verteilungsverhältnis des Bleichlorids zwischen der Grenzschmelze und dem Kaliumchlorid lässt sich, da die Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Pb von der $PbCl_2$-Konzentration des Kaliumchlorids nicht bekannt ist, nicht berechnen, doch lässt sich diese Rech-

---

[1]) Weitere Versuche in dieser Richtung konnten aus äussern Gründen nicht unternommen werden.

[2]) Thermodynamische Studien, deutsch von Ostwald, S. 242.

[3]) Application of dynamics to phys. and chem. S. 191. Siehe auch Freundlich, Kapillarchemie.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 599 (1908).

nung für die Verteilung des Merkurosulfats zwischen der Quecksilbergrenzfläche und der Schwefelsäure ausführen und — da die Adsorption mit der Temperatur im allgemeinen abnimmt, und es nicht anzunehmen ist, dass sie im Falle der $PbCl_2$-Verteilung bei 800° die von Hg_2SO_4 bei Zimmertemperatur übertrifft — so auch die obere Grenze des Verteilungsverhältnisses des Bleichlorids zwischen der Grenzschicht und der Kaliumchlorschmelze gewinnen.

Die Verteilung des Merkurosulfats zwischen der Grenzschicht Quecksilber | Schwefelsäure und dem Innern des Elektrolyten.

Wir führen die Berechnung für eine mit Merkurosulfat gesättigte[1]), also an letzterm $1{\cdot}6.10^{-3}$-norm. Schwefelsäurelösung aus[2]).

Nach Gibbs und J. J. Thomson ist:

$$u = -\frac{c}{RT}\frac{\partial\sigma}{\partial T},$$

wo u der Überschuss an g Merkurosulfat pro qcm der Trennungsfläche bedeutet, c die Konzentration im Innern des Elektrolyten, σ die Oberflächenspannung $Hg \mid H_2SO_4$.

σ als Funktion von C wurde kürzlich von G. Meyer ermittelt; er fand, dass:

$$\sigma = 100\frac{\log(1 - bc^{-kc})}{\log(1 - b)},$$

wo b und k zwei von ihm angegebene Konstanten bedeuten. Für $c = 0$ ist die Oberflächenspannung $\sigma = 100$.

Wir führen die Rechnung in absolutem Masse aus und setzen dementsprechend:

---

[1]) G. Meyer, Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 316 (1909).

[2]) Da σ keine lineare Funktion der Konzentration ist, so bekommen wir einen von der Konzentration abhängigen Verteilungskoeffizienten. Um mit dem Verteilungssatz in keinen Widerspruch zu kommen, müssen wir entweder annehmen, dass d, die Schichtdicke der Adsorptionsschicht, gleichfalls eine Funktion der Konzentration ist, oder dass Merkurosulfat in der Adsorptionsschicht ein anderes und mit der Konzentration veränderliches Molekulargewicht hat. Das Verhältnis zweier Verteilungskoeffizienten bei den verschiedenen Konzentrationen c_1 und c_2 ist:

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{e^{-kc_1}(1 - be^{-kc_2})}{e^{-kc_2}(1 - be^{-kc_1})},$$

wobei d als Konstante angegeben wird. Ist jedoch d auch eine Funktion von c und $\frac{d_1}{d_2} = \frac{e^{-kc_2}(1 - be^{-kc_2})}{e^{-kc_1}(1 - be^{-kc_2})}$, so ist $\frac{x_1}{x_2} = 1$, $x_1 = x_2$, wo d_1 und d_2 die zu den betreffenden Konzentrationen gehörigen Schichtdicken sind.

$$\sigma = 410 \text{ für } c = 0,$$
$$b = 0{\cdot}9925,$$
$$k = 17{\cdot}0024,$$
$$c = 2{\cdot}501 \,.\, 10^{-4} \text{ g pro qcm.}$$

Es ist dann:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial c} = 410 \frac{bke^{-kc}}{(1-b)(1-be^{-kc})}$$

und der Überschuss $u = 9{\cdot}82 \,.\, 10^{-7}$ g pro qcm.

Auf der Halbkugeloberfläche der Adsorptionsschicht beträgt der Überschuss:

$$2u\pi r^2,$$

und da, wie oben bereits berechnet, das Volumen dieser Schicht:

$$\tfrac{2}{3}\pi \,.\, 2r^2 d$$

beträgt, ist die Konzentration pro ccm innerhalb dieser Schicht:

$$\frac{2u\pi r^2}{\tfrac{2}{3}\pi \,.\, 2r^2 \,.\, d} = \tfrac{3}{4} \,.\, 10^{-7} \,.\, 8{\cdot}94 \,.\, 10^{-7} = 6{\cdot}705 \text{ g},$$

da $r = 0{\cdot}1$ cm, d (Bakker) $= 2 \,.\, 10^{-7}$ cm.

Da die Konzentration im Innern des Elektrolyten $2{\cdot}5 \,.\, 10^4$ g/ccm beträgt, ist das gesuchte Verteilungsverhältnis $x = 2{\cdot}61 \,.\, 10^4$, also sehr viel geringer als der die Richtigkeit unserer Messungen störende Wert von 10^8.

Rückblick.

Die Oberflächenspannung eines Metalls gegen einen Elektrolyten ist eine Funktion der Konzentration am Kation des betreffenden Metalls. Tritt durch kathodische Polarisation eine Verarmung an letzterem auf, so wird dadurch die Oberflächenspannung beeinflusst. In allen Fällen, wo die Konzentration am Elektrometermetallkation eine so grosse ist, dass die kathodische Polarisation keine merkliche Verarmung mehr hervorzurufen vermag, bleibt auch der kapillarelektrische Effekt aus, das System $Pb \mid PbCl_2 \mid Pb$ geschmolzen zeigt keine Änderung der Oberflächenspannung mit der Polarisation, wie auch die 50% KCl enthaltende Kombination keine solche aufweist. Systeme, die weniger als 40% $PbCl_2$ enthalten, zeigen eine Zunahme der Oberflächenspannung mit beginnender kathodischer Polarisation.

Die Bedingungen des Auftretens einer parabolisch verlaufenden kapillarelektrischen Kurve ist nicht allein, dass die Konzentration am Elektrometermetall eine merkliche Verarmung durch kathodische Polarisation erleidet, sondern dass mit steigender Polarisation die Konzentration der Kathodenumgebung den der Lösungstension entsprechenden Wert $c = C$ erreicht bezüglich unterschreitet, $c < C$ wird.

So geringe Konzentrationen sind nur zu erwarten an der Grenzfläche zwischen einem edlen, bzw. halbedlen Metalle und einem Salze eines unedlen Metalles, in allen andern Fällen ist die Konzentration am Salze des Elektrometermetalles eine zu grosse, um die obige Bedingung zu erfüllen. Es erklärt diese Überlegung das Ausbleiben kapillarelektrischer Kurven parabelähnlichen Laufes bei manchen kapillarelektrischen Kombinationen, sowie die von Luggin untersuchten Systeme und zeigt, dass kein prinzipieller Unterschied zwischen dem kapillarelektrischen Phänomen im Schmelzfluss und dem in wässerigen Elektrolyten vorhanden ist.

Zusammenfassung.

Aus einem geschmolzenen Metall und seinen geschmolzenen Halogenen — wie das aus Blei und Chlorblei — aufgebaute Systeme zeigen kein kapillarelektrisches Phänomen.

Das System Blei | Kaliumchlorid verhält sich, wie jede aus einem Edel-, bzw. Halbedelmetall und einem Salze eines unedlen Metalls aufgebaute Kombination, wie ein wässeriges Kapillarelektrometer. Die kapillarelektrischen Kurven solcher aus $Pb \mid KCl$, $Pb \mid KJ$, KCl, $Pb \mid NaJ$, $NaCl$, $Sn \mid LiCl$, KCl, $Hg \mid LiNO_3$, KNO_3 aufgebauten Elektrometer wurden ermittelt, in jedem Falle war ein aufsteigender wie ein absteigender Ast vorhanden.

Das Maximum liegt beim Blei bei verschiedenen Elektrolyten und verschiedenen Temperaturen nahe an derselben Stelle.

Die schmelzflüssigen Kapillarelektrometer sind etwa 1000 mal so unempfindlich, wie die aus Quecksilber und Schwefelsäure bestehenden Kombinationen, ihre geringe Empfindlichkeit rührt von den starken Depolarisationen bei den vorhandenen hohen Temperaturen her. Auch die Empfindlichkeit der Systeme Hg | Erdalkalijodid, in Pyridin gelöst und $Hg \mid KCl$ in geschmolzenem $SbCl_3$ gelöst, wurde ermittelt. Aus dem Unterschiede der Empfindlichkeit reiner und mit $PbCl_2$ versetzter Blei | Kaliumchloridelektrometer wurde die dem Gleichgewichte:

$$Pb^{\cdot} + 2KCl \rightleftarrows PbCl_2 + K^{\cdot}$$

entsprechende Bleichloridkonzentration der Kaliumchloridschmelze berechnet.

Zürich, Laboratorium für Elektrochemie
und physik. Chemie des eidgen. Polytechnikums
Winter 1908 bis Sommer 1910.

Das Relativitätsprinzip und die Darstellung der physikalischen Erscheinungen im vierdimensionalen Raum.

Von

Philipp Frank (Wien).

(Eingegangen am 12. 7. 10.)

Von der Bewegung eines materiellen Punktes in der Ebene können wir uns auf zwei Arten ein geometrisches Bild machen. Erstens dadurch, dass wir uns die Gesamtheit der Raumpunkte, die das Bewegliche im Laufe der Zeit einnimmt, gezeichnet denken, also eine ebene Kurve. Der Anblick derselben lehrt uns aber noch nicht alles für die Bewegung Charakteristische, sondern wir müssen ausserdem noch wissen, zu welcher Zeit das Bewegliche sich in jedem Punkte der Kurven befindet. Es muss also zu jedem Punkte noch der Wert eines reellen Parameters, der Zeit, gegeben sein, also eine Parameterverteilung auf die Kurven; wir wollen diese Darstellung der Bewegung die durch Bahnkurve und Parameterverteilung nennen.

Zweitens können wir uns die Bewegung dadurch veranschaulichen, dass wir uns die Zeit als dritte Koordinate senkrecht zur Ebene der Bewegung aufgetragen denken; wir erhalten dann eine Raumkurve, deren geometrische Eigenschaften uns den ganzen räumlichen und zeitlichen Bewegungsverlauf darstellen, eine Darstellung, welche wir als die durch eine Raumzeitkurve bezeichnen wollen.

Diese beiden Darstellungsarten lassen sich auch auf die Bewegung eines materiellen Punktes im Raum übertragen. Wir erhalten dann: 1. Die Darstellung durch die im dreidimensionalen Raum verlaufende Bahnkurve und eine Parameterverteilung auf ihr. — 2. Die Darstellung durch die im vierdimensionalen Raum verlaufende Raumzeitkurve allein.

Man hat sich bisher beider Methoden nebeneinander bedient; doch doch gilt die erste als die naturgemässe und dem Wesen der Sache angemessene, während die zweite als mathematischer Kunstgriff betrachtet wurde, der so disparate Dinge, wie Zeit und Raum, zu einem einheitlichen nur symbolischen Gebilde zusammenschweisste. Nun hat Minkowski in seinem berühmten, auf der Kölner Naturforscherver-

sammlung 1908 gehaltenen Vortrag[1]) im Anschluss an die modernen Theorien der optischen Erscheinungen in bewegten Körpern, wie sie von H. A. Lorentz und Einstein aufgestellt wurden, zu zeigen versucht, dass die Darstellung durch die vierdimensionale Raumzeitkurve den empirischen Tatbestand weit schärfer zum Ausdruck bringt, als die erste, welche viel willkürliche Eigenschaften hereinbringt, die gar nicht der Bewegung, wie sie empirisch ist, zukommen, sondern nur der Darstellungsmethode.

Es soll der Zweck dieses Aufsatzes sein, diesen Gedanken Minkowskis in einer auch dem mit den modernen mathematischen Methoden nicht vertrauten Leser verständlichen Form darzulegen. Zur Erhöhung der Anschaulichkeit wollen wir uns dabei häufig des Hilfsmittels bedienen, die Dimensionszahl, um eine Einheit zu erniedrigen.

§ 1. Eine geometrische Analogie.

Wenn uns eine Raumkurve gegeben ist, so können wir deren geometrische Eigenschaften entweder durch Messungen an ihr, also durch Sammeln von Erfahrungen studieren, oder auf mathematischem Wege, indem wir von ihren Gleichungen:

$$y = \varphi(x), \qquad z = \psi(x) \tag{1}$$

ausgehen. Diese Gleichungen können auf zwei Arten geometrisch gedeutet werden. Erstens: Wenn wir nur eine Zeichenebene zur Verfügung haben (etwa die xy-Ebene), so können wir uns die Kurve $y = \varphi(x)$, also eine ebene Kurve in derselben gezeichnet denken; durch die Gleichung $z = \psi(x)$ wird dann noch jedem Punkt der Kurve ein reeller Wert des Parameters z zugeordnet; wir haben also eine ebene Kurve und auf derselben eine Parameterverteilung. Zweitens: Wenn wir einen dreidimensionalen Raum zur Verfügung haben, können wir uns jeden den Gleichungen (1) genügenden Punkt in ihm verzeichnet denken. Alle Erfahrungen, die wir an der empirischen Raumkurve gesammelt haben, werden wir als geometrische Sätze über diesen Punktort aussprechen können, und jeder Satz über den Punktort wird einer empirisch feststellbaren Eigenschaft der Raumkurve entsprechen.

Dasselbe gilt aber nicht für die erstgenannte Darstellung. Die ebene Kurve $y = \varphi(x)$ ist ja nichts anderes als die Projektion der Raumkurve auf die x-y-Ebene. Diese ist aber eine ganz willkürliche Ebene, die mit den empirischen Eigenschaften der Raumkurve gar

[1]) Erschienen unter dem Titel: H. Minkowski, Raum und Zeit, bei B. G. Teubner, 1909.

nichts zu tun hat. Wenn ich auf eine andere, etwa eine x'-y'-Ebene projiziere, werde ich eine ebene Kurve ganz anderer Gestalt und eine ganz andere Parameterverteilung auf ihr erhalten.

Daher lehrt uns nicht jede Eigenschaft der ebenen Kurve und nicht jede Eigenschaft der Parameterverteilung etwas über die geometrischen Eigenschaften der fraglichen Raumkurve. Vieles ist nur durch die spezielle Art der Projektion, durch die willkürlich gewählte Ebene hereingebracht. Mit andern Worten: die Darstellung durch ebene Kurve und Parameterkurve liefert uns ein einseitig gefärbtes Bild der empirisch feststellbaren Eigenschaften der Raumkurve; die Darstellung ist keine dem Wesen der Sache adäquate; sie sagt mehr aus, als sie verantworten kann. Nur im Raum ist eine adäquate Darstellung einer Raumkurve möglich.

Wo liegt aber nun die Ursache, dass sich bei so verschieden gefärbten Darstellungen, so mannigfachen Projektionsmöglichkeiten, doch jedesmal die geometrischen Eigenschaften der Raumkurve rekonstruieren lassen? Und welche Eigenschaften von Projektion und Parameterverteilung sind es, die wir als das Bild von geometrischen Eigenschaften der Raumkurve auffassen dürfen? Nennen wir das ursprünglich zugrunde gelegte Koordinatensystem der x, y, z, das System S, und führen wir ein zweites mit demselben Anfangspunkt ein, das wir S' nennen wollen, in dem die Koordinaten x', y', z' sein sollen. Die Gleichungen der durch (1) gegebenen Raumkurve werden dann in System S':

$$y' = \varphi_1(x'), \qquad z' = \psi_1(x) \tag{1'}$$

lauten. Die Gleichungen, welche die Koordinaten in S' mit denen in S verbinden, mögen lauten:

$$x' = f_1(x, y, z), \qquad y' = f_2(x, y, z), \qquad z' = f_3(x, y, z). \tag{2}$$

Jede geometrische Eigenschaft der Raumkurve wird durch einen Ausdruck in den Koordinaten von Punkten oder Linienelementen der Raumkurve mathematisch dargestellt. So ist etwa die Entfernung eines Punktes P der Kurve mit den Koordinaten x, y, z, vom Koordinatenursprung gleich der Quadratwurzel aus der Summe der Quadrate der Koordinaten. Ich kann nun hierzu die Koordinaten im System S und die im System S' verwenden. Die genannte Entfernung wird dann:

$$d = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \tag{3}$$

bzw.:

$$d' = \sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2}. \tag{3'}$$

Vermöge der Gleichungen (2) kann ich beurteilen, ob die Ausdrücke d und d' einen verschiedenen oder denselben Wert ergeben.

Und es zeigt sich in der Tat, dass vermöge der Gestalt der Gleichungen (2), die eine Drehung des Koordinatenkreuzes darstellen, die Beziehung:

$$d = d' \tag{4}$$

besteht. Das wird in der Sprache der modernen Mathematik so ausgedrückt: Der Ausdruck $\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ bleibt bei Ausführung der Transformation (2) unverändert (invariant). Es heisst darum: eine Invariante gegenüber der Transformation (2). Er zeigt sich dann weiter: Alle Ausdrücke, die geometrische Eigenschaften der Raumkurve darstellen, sind invariant gegenüber der Transformation (2), d. h., ich komme zum selben Resultat, ob ich zur Aufsuchung der geometrischen Eigenschaften der Raumkurve von den Gleichungen (1) oder (1') der Kurve ausgehe. Und die Invarianz der die geometrischen darstellenden Ausdrücke, gegenüber den Transformationen (2) des Koordinatensystems sind der Grund dafür, dass sich aus allen den verschiedenen Projektionen und Parameterverteilungen doch die nämlichen Eigenschaften der Raumkurve erschliessen lassen.

Wir sehen aber auch daraus, dass nicht alle Eigenschaften der ebenen Kurven und Parameterverteilungen uns zu Schlüssen auf Eigenschaften der Raumkurven berechtigen, sondern nur solche, die durch invariante Ausdrücke darstellbar sind. So ist z. B. die Parameterverteilung $z = \varphi(x)$, das schnellere oder langsamere Wachsen oder Abnehmen der Parameterverteilung längs der ebenen Kurve etwas, was mir allein über Eigenschaften der Raumkurve gar nichts aussagt, da ja die ganz andere Parameterverteilung $z' = \varphi_1(x)$ eine ganz ebenbürtige Rolle spielt.

Die Darstellung durch ebene Kurve und Parameterverteilung mischt also willkürliche Elemente hinein und ist daher nicht die adäquateste Darstellung der geometrischen Eigenschaften einer Raumkurve.

Genau dasselbe gilt für Kurven im vierdimensionalen Raum; sei:

$$y = \varphi(x), \qquad z = \psi(x), \qquad u = \chi(x) \tag{5}$$

eine solche Kurve. Wir können sie geometrisch darstellen durch die im dreidimensionalen Raum verlaufende Kurve:

$$y = \varphi(x), \qquad z = \psi(x)$$

und die Parameterverteilung $u = \chi(x)$ auf derselben. Diese Darstellung ist aber wieder eine einseitige, denn genau gleichberechtigt wären auf die durch Koordinatentransformation hervorgegangenen Darstellungen z. B. die dreidimensionale Kurve:

$$y' = \varphi_1(x), \qquad z' = \psi_1(x)$$

und die Parameterverteilung $u' = \chi_1(x)$ auf ihr.

Und so kann jede Kurve des dreidimensionalen Raumes, auf der eine Parameterverteilung gegeben ist, als Bild einer Kurve des vierdimensionalen Raumes aufgefasst werden; aber viele verschiedene Kurven im dreidimensionalen gehören zur selben Kurve im vierdimensionalen, weshalb jede einzelne derselben neben den Eigenschaften, die sie von der vierdimensionalen zu Lehen trägt, noch viele eigene hat, welche nicht auf die vierdimensionale übertragen werden können.

Es können daher die geometrischen Eigenschaften der Kurven im vierdimensionalen Raum niemals adäquat durch Kurven im dreidimensionalen samt Parameterverteilung dargestellt werden.

Dass aber einer Kurve im vierdimensionalen so viele Abbilder im dreidimensionalen entsprechen, hat seinen Grund darin, dass die mathematischen Ausdrücke, welche die geometrischen Eigenschaften darstellen, ihren Wert nicht ändern, ob ich sie in den Koordinaten des einen oder des andern Systems schreibe.

§ 2. Die klassische Mechanik und das Relativitätsprinzip.

Das Grundgesetz der Newtonschen Mechanik lautet:

$$\text{Masse} \times \text{Beschleunigung} = \text{Kraft}. \tag{6}$$

Dieses Gesetz hat natürlich nur einen präzisen Sinn, wenn die Beschleunigung auf einen bestimmten, als ruhend aufgefassten Körper bezogen wird. Nun kann offenbar nicht jeder beliebige Körper als Bezugskörper aufgefasst werden, wenn das Grundgesetz der Mechanik gelten soll. Schon beim einfachsten Fall der kräftefreien, also gleichförmigen Bewegung sehen wir, dass, wenn wir als Bezugskörper z. B. ein sich drehendes Karussell wählen, das Grundgesetz, „ein von äussern Kräften unbeeinflusster Körper bewegt sich geradlinig und gleichförmig“, nicht gilt. Denn kein Körper wird, wenn er etwa durch einen Stoss eine Anfangsgeschwindigkeit erhalten hat und sonst unbeeinflusst ist, in bezug auf das sich drehende Karussell eine gerade Linie beschreiben. Einen Körper, der als Bezugskörper für die Grundgleichung der Newtonschen Mechanik gewählt werden kann, nennt man einen Fundamentalkörper und ein damit starr verbundenes Koordinatensystem ein Fundamentalsystem (auch Inertialsystem). Ein Fundamentalkörper ist z. B. der Fixsternhimmel. Er ist aber nicht der einzige, sondern jeder Körper, der sich relativ zum Fixsternhimmel geradlinig und gleichförmig bewegt, ist ebenfalls ein Fundamentalkörper. Denn die Beschleunigung in bezug auf irgendeinen Körper S ist offenbar genau so gross, wie die in bezug auf einen andern S', der sich gleichförmig

und geradlinig in Bezug auf S bewegt. Man nennt die Bewegung eines Körpers relativ zu einem Fundamentalsystem die „wahre" Bewegung des Körpers, jede andere Relativbewegung eine „scheinbare" Bewegung. Man kann daher zwischen wahren und scheinbaren Beschleunigungen, wahren und scheinbaren Drehungsgeschwindigkeiten unterscheiden. Hingegen kann es keine wahren Translationsgeschwindigkeiten (d. h. Geschwindigkeiten geradliniger Bewegungen) geben. Denn wenn ein Körper sich relativ zu einem Fundamentalsystem S mit der Geschwindigkeit v bewegt, so bewegt er sich relativ zum Fundamentalsystem S', das sich selbst mit der Geschwindigkeit v gegenüber S bewegt, überhaupt nicht. Wenn ich also die wahre Bewegung eines Körpers beschreiben will, so kann ich das nur bis auf einen zur Geschwindigkeit hinzutretenden Summanden tun, der wohl während der Bewegung konstant bleibt, aber ganz willkürlich ist. Daraus folgt aber weiter, dass ich ein System als Ganzes sowohl als ruhend, wie auch als mit einer beliebigen konstanten Geschwindigkeit bewegt auffassen kann, ohne dass sich an den Relativbewegungen der Körper des Systems gegeneinander irgend etwas ändert, weil beide Male die Bewegung auf ein Fundamentalsystem bezogen ist, für welches dieselben Newtonschen Bewegungsgesetze gelten. Dieser Satz wurde schon von Newton aufgestellt und wird das Relativitätsprinzip der Mechanik genannt. Es ist wohl zu beachten, dass dieses Prinzip nicht etwa aussagt, dass nur die relative Bewegung von Körpern gegeneinander mechanisch (also z. B. bei der Berechnung der Zentrifugalkräfte) massgebend ist; es wird dies vielmehr, was Beschleunigungen und Drehgeschwindigkeiten betrifft, vollkommen offen gelassen, und nur für geradlinig gleichförmige Translationsbewegungen behauptet, dass sie auf die wahrnehmbaren, also relativen Bewegungen des Systems keinen Einfluss haben, da ja die Newtonschen Gesetze ganz gleichmässig für alle gegeneinander nur geradlinig gleichförmig bewegten Systeme gelten. Es ist also die Aussage des als Relativitätsprinzip der Mechanik bezeichneten Satzes eine engere als die des häufig ausgesprochenen Satzes von der „Relativität aller Bewegung."

Wenn wir nun die Bewegung eines materiellen Punktes in der Ebene durch Bahnkurve und Parameterverteilung darstellen wollen, so werden die empirischen Beobachtungen der Bewegung nicht genügen, eine solche Darstellung eindeutig festzulegen. Denn die Parameterverteilung längs der Kurve gibt uns ja nichts anderes als den Zeitpunkt, in welchem das Bewegliche in dem betreffenden Punkt eintrifft. Es ist dadurch auch in jedem Punkte der Bahnkurve eine bestimmte Geschwindigkeit gegeben. Da aber, wie wir eben gesehen

haben, die Erfahrung uns nie lehren kann, welche wahre Geschwindigkeit ein Körper hat, da ja immer ein willkürlicher Summand hinzutreten kann, so macht uns die Darstellung durch Bahnkurve und Parameterverteilung genauere Angaben, als sie sich nach dem empirischen Tatbestand rechtfertigen lassen; sie muss also willkürliche Elemente enthalten. Wir wollen jetzt zunächst untersuchen, auf welche Art die verschiedenen Darstellungen desselben empirischen Tatbestandes entstehen.

Sei etwa eine Bewegung gegeben, deren Bahnkurve die x-Achse selbst ist, und deren zeitlicher Verlauf durch die Parameterverteilung:

$$t = \frac{1}{v} x$$

gegeben ist, wo v eine konstante Grösse bedeutet. Wir haben dann eine geradlinig gleichförmige Bewegung mit der Geschwindigkeit v dargestellt. Natürlich können wir dieselbe Bewegung auch als geradlinig gleichförmig mit der Geschwindigkeit $v + a$ auffassen, wo a eine beliebige Konstante ist, weil durch die Gesetze der Mechanik eben nur der Charakter der Bewegung als gleichförmig geradlinig gegenüber irgend einem Fundamentalsystem bestimmt wird, nicht aber die absolute Grösse der Geschwindigkeit. Nach dieser andern Auffassung wird also die Parameterverteilung auf der Kurve durch:

$$t = \frac{1}{v + a} x$$

gegeben sein. Wir wollen das Verhältnis dieser beiden Auffassungen derselben Bewegung zueinander noch etwas präziser darstellen. Es sei S ein mit der als substanziell gedachten x, y-Ebene starr verbundenes Fundamentalsystem, in bezug auf welches eben x, y die Koordinatenwerte sind. Die besprochene Bewegung wird nun dargestellt durch:

$$y = 0, \quad t = \frac{x}{v}, \quad \text{bzw.} \quad x = vt.$$

Da aber gar keine Nötigung besteht, gerade das System S zu bevorzugen, können wir auch ein gegenüber S in der positiven x-Richtung mit der Geschwindigkeit a geradlinig gleichförmig bewegtes System S' zugrunde legen, da es ja auch ein Fundamentalsystem ist. Der Punkt, dessen Koordinaten in bezug auf S die Werte x, y haben, möge in bezug auf S' die Werte x', y' haben. Man denke sich etwa S' wie ein Flugschiff über die starre x, y-Ebene und das System S darauf hinweggleiten. Die y-Koordinate bleibt offenbar in S und S' dieselbe, also:

$$y' = y,$$

hingegen wird die Geschwindigkeit der betrachteten Bewegung, die in bezug auf S den Wert v hatte, in bezug auf S' den Wert $v - a$ haben. Die Bewegung wird also bei dieser Auffassung durch die ebene Kurve:

$$y' = 0$$

und die Parameterverteilung:

$$t = \frac{x'}{v - a} \quad \text{oder:} \quad x' = (v - a)t \tag{7}$$

auf derselben dargestellt werden. Aus:

$$x' = (v - a)\,t \quad \text{und:} \quad x = vt$$

folgt zwischen x' und x die Beziehung:

$$x' = x - at. \tag{7a}$$

Die verschiedene Darstellung eines und desselben empirischen Tatbestandes, z. B. der geradlinig gleichförmigen Bewegung in der x-Richtung, entspricht also mathematisch der Transformation der Bewegung vom System S auf das System S', welche durch die Gleichungen:

$$x' = x - at \qquad y' = y$$

geleistet wird. Dass die durch diese Transformation hervorgehende Bewegung demselben empirischen Tatbestand entspricht, ist die Folge des Relativitätsprinzips der Mechanik, nach welchem ein Einfluss einer geradlinig gleichförmigen Translationsbewegung niemals nachweisbar ist.

Bei der Ableitung der Transformationsformel (7a) wurde nur noch eine Voraussetzung gemacht, die vielleicht auf den ersten Blick als selbstverständlich erscheinen wird, auf die wir aber ausdrücklich hinweisen müssen, weil sich die weitere Entwicklung an das Fallenlassen derselben knüpfen sollte.

Als wir nämlich die Tatsache, dass im bewegten System S' die Geschwindigkeit nur $v - a$ beträgt, durch die Formel (7) ausdrückten, setzten wir stillschweigend voraus, dass in einem Punkte des bewegten Systems S' dieselbe Zeit herrscht wie in dem eben damit zusammenfallenden Punkt von S; d. h. dass wir die Uhr in dem Flugschiff nach den Uhren auf den Kirchtürmen, an denen wir vorüberfliegen, regulieren. Denn sonst hätten wir eine eigene Zeit t' einführen müssen, und die Gleichung (7) hätte gelautet:

$$t' = \frac{x'}{v - a},$$

was erst vermöge der weitern Annahme $t' = t$ in Gleichung (7) übergeht. Wir wollen den Transformationsgleichungen von x' und y' noch ausdrücklich die Gleichung $t' = t$ hinzufügen, die uns angibt, wie wir

uns die Uhren im bewegten System S' reguliert denken; dass diese Regulierung nicht die einzig mögliche ist, werden wir im nächsten Abschnitt sehen. Für jetzt stellen wir nur die vollständige Transformation der Raum- und Zeitgrössen vom System S auf S' zusammen:

$$x' = x - at, \qquad y' = y, \qquad t' = t. \tag{8}$$

Dasselbe, was wir für geradlinige gleichförmige Bewegungen gesagt haben, gilt für jede beliebige Bewegung eines materiellen Punktes. Es sei uns etwa die Bewegung eines Punktes von der Masse m in der x, y-Ebene in bezug auf ein Fundamentalsystem S gegeben. Dann genügt die Bewegung dieses Punktes wegen (6) den Gleichungen:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = X, \qquad m\frac{d^2y}{dt^2} = Y, \tag{9}$$

wobei $\frac{d^2x}{dt^2}$ und $\frac{d^2y}{dt^2}$ die Beschleunigungskomponenten und X, Y die Kraftkomponenten sind; die letztern sind nur Funktionen der Differenzen aus den Koordinaten des Beweglichen m und denen anderer beweglicher oder unbeweglicher Punkte. Ich kann mir die Bewegung durch Bahnkurve und Parameterverteilung in der x, y-Ebene darstellen.

Aber ich kann genau dieselbe Bewegung auch auf ein gegenüber S mit der Geschwindigkeit a etwa in der x-Richtung gleichförmig geradlinig bewegtes System S', das also auch Fundamentalsystem ist, beziehen. Die beobachtete Bewegungserscheinung nötigt mich nicht zur Wahl eines bestimmten Fundamentalsystems. Die Bewegungsgleichungen in bezug auf S' erhalte ich aber, indem ich die Gleichungen (9) mittels (8) transformiere. Durch Differenzieren erhalte ich aus (8):

$$\left.\begin{aligned} \frac{dx'}{dt'} &= \frac{dx}{dt} - a, & \frac{dy'}{dt'} &= \frac{dy}{dt} \\ \frac{d^2x'}{dt'^2} &= \frac{d^2x}{dt^2} & \frac{d^2y'}{dt'^2} &= \frac{d^2y}{dt^2} \end{aligned}\right\}, \tag{10}$$

d. h. die Beschleunigungen sind in bezug auf S und S' dieselben, die x-Komponente der Geschwindigkeit ändert sich um eine Konstante a. Die Kraftkomponenten, die nur von Koordinatendifferenzen abhängen, sind nach der Transformation dieselben Funktionen von $x_1' - x_2'$ usw., die sie vorher von $x_1 - x_2$ usw. waren, denn wenn:

$$x_1' = x_1 - at \quad \text{und:} \quad x_2' = x_2 - at$$

ist, folgt:

$$x_1' - x_2' = x_1 - x_2. \tag{11}$$

Die transformierten Gleichungen (9) lauten also:

$$m\frac{d^2x'}{dt'^2} = X, \qquad m\frac{d^2y'}{dt'^2} = Y, \tag{12}$$

haben also genau die Form der ursprünglichen, nur in den auf S' bezüglichen Koordinaten geschrieben. Das ist der mathematische Ausdruck für die Tatsache, dass die empirischen Bewegungserscheinungen kein bestimmtes Fundamentalsystem auszeichnen. Will ich aber eine Darstellung der Bewegung durch Bahnkurve und Parameterverteilung geben, so muss ich mich für ein bestimmtes Fundamentalsystem entscheiden, bringe also ein willkürliches Element hinein, genau wie bei der geometrischen Analogie im § 1 eine bestimmte Projektion der Raumkurve willkürlich bevorzugt wurde.

Wir wollen nun zeigen, dass diese Willkürlichkeit fortfällt, sobald man die Bewegung durch eine Zeit-Raumkurve darstellt. Wir denken uns zu diesem Zwecke senkrecht zur x, y-Ebene eine t-Achse gezogen: dann ist durch die Gleichungen:

$$y = \varphi(x) \qquad t = \psi(x) \tag{13}$$

eine Raumkurve definiert, die als Darstellung des zeitlichen Verlaufes der Bewegung eines materiellen Punktes längs der ebenen Bahnkurve $y = \varphi(x)$ aufgefasst werden kann. Der geometrische Verlauf der Raumzeitkurve stellt uns den Bewegungsvorgang aber nur dadurch eindeutig dar, dass ein Koordinatensystem hinzugegeben ist; denn bei einem andern Koordinatensystem würde die Funktion $t = \varphi(x)$ eine andere Form annehmen; also die nämliche Raumkurve einen andern zeitlichen Verlauf der Bewegung darstellen.

Speziell kann ich mittels der Transformationsgleichungen (8) an Stelle des Systems der x, y, t, das wir S nennen wollen, ein anderes Koordinatensystem S' einführen; dieses wird offenbar ein schiefwinkliges sein; wegen $t = t'$ wird die x, y-Ebene mit der x', y'-Ebene zusammenfallen, ebenso wegen $y' = y$ die x- mit der x'-Achse und infolgedessen auch die y- mit der y'-Achse; nur die t-Achse wird um einen Winkel, dessen trigonometrische Tangente gleich a ist, in der x, t-Ebene in ihre neue Lage t' gedreht. Die Gleichungen der nämlichen Raumkurve im System S' entstehen durch Transformation der Gleichungen (13) mittels der Gleichungen (8). Genau so entstehen aber, wie wir oben gesehen haben, die Bewegungsgleichungen in bezug auf ein mit der Geschwindigkeit a gegenüber dem ursprünglichen bewegtes Fundamentalsystem. Ich kann also, je nachdem ich das schiefwinklige System S' wähle, je nachdem ich die Neigung der t'- gegen die t-Achse annehme, die nämliche Zeitraumkurve als Darstellung der Bewegung in bezug auf jedes beliebige Fundamentalsystem auffassen. Das entspricht aber genau dem empirischen Tatbestand, der auch kein Fundamentalsystem auszeichnet. Es

ist also diese Darstellung dem Erfahrungsinhalt adäquater als die durch Bahnkurve und Parameterverteilung.

Dasselbe ist auch der Fall, wenn wir eine Bewegung eines materiellen Punktes im Raum betrachten. Die Erfahrung gibt uns keine wahren Geschwindigkeiten und lässt uns daher die Wahl zwischen unzählig vielen Auffassungen einer und derselben Bewegung offen. Alle diese Auffassungen zugleich lassen sich durch eine Raumzeitkurve im vierdimensionalen Raum darstellen; wir erhalten die einzelnen Auffassungen dadurch, dass wir die Richtung der t-Achse variieren, den dreidimensionalen x, y, z-Raum aber festhalten.

Die vierdimensionale Darstellung erscheint so als ein angemessenes Abbild unserer Bewegungserfahrungen, die Darstellung durch Bahnkurve und Parameterverteilung hingegen als eine willkürliche Zerreissung der vierdimensionalen Zeitraummannigfaltigkeit.

Wenn dennoch die klassische Mechanik niemals dazu geführt hat, zur vierdimensionalen Abbildung überzugehen, so hat das seinen Grund darin, dass Zeit und Raum im vierdimensionalen doch nicht als gleichberechtigt erscheinen; der Raum (d. h. die x, y, z-Achse) bleibt bei jeder Auffassung unverändert, während die t-Achse sich ändert. Wir werden sehen, dass erst die Untersuchungen über die optischen und elektromagnetischen Vorgänge in bewegten Körpern dazu geführt haben, zum vierdimensionalen Bild überzugehen, weil hier x, y, z und t, also Zeit und Raum, vollständig gleichberechtigt werden.

§ 3. Die optischen Vorgänge in bewegten Körpern und das Relativitätsprinzip.

Das Grundgesetz der Optik lautet: Im leeren Raum breitet sich das Licht nach allen Seiten mit derselben konstanten Geschwindigkeit aus. Ebenso wie das Grundgesetz der Mechanik bedarf auch das der Optik eines bestimmten Bezugssystems, um einen präzisen Sinn zu erhalten; denn das Wort „Geschwindigkeit“, das darin die Hauptrolle spielt, hat nur relativ zu einem genau definierten Bezugskörper einen Sinn. Wir wollen wieder einen Körper, in bezug auf den das Grundgesetz der Optik gilt, einen Fundamentalkörper nennen, und zwar einen optischen Fundamentalkörper, ein mit einem solchen starr verbundenes Koordinatensystem ein optisches Fundamentalsystem. Nach allem, was wir wissen, ist die Sonne nicht nur ein mechanischer, sondern auch ein optischer Fundamentalkörper.

Wenn nun S ein optisches Fundamentalsystem ist, kann offenbar ein gegenüber S mit der konstanten Geschwindigkeit a geradlinig be-

wegtes System S' kein Fundamentalkörper sein. Machen wir uns das anschaulich klar. Sei S starr mit den Wänden dieses Hauses, in dem wir uns befinden, verbunden, das wir also als einen Fundamentalkörper voraussetzen. S' sei starr mit einem Luftschiff des starren Systems verbunden, auf dem wir über das Haus hinfliegen. Auf dem Hause stehe eine Lichtquelle, die nach allen Seiten Licht mit derselben Geschwindigkeit aussendet. Während ich nun von dieser Lichtquelle in gerader Linie wegfliege, und zwar mit einer Geschwindigkeit, die kleiner als die Lichtgeschwindigkeit ist, wird ein Teil des Lichts mir nacheilen, ein Teil gerade in der meiner Fahrt entgegengesetzten Richtung sich fortpflanzen. Der mir nacheilende Teil wird offenbar in bezug auf das Luftschiff eine kleinere Geschwindigkeit haben als in bezug auf das Haus, der in entgegengesetzter Richtung sich fortpflanzende hingegen eine grössere. So wird sich das Licht, das sich in bezug auf das Haus S nach allen Seiten mit derselben Geschwindigkeit fortpflanzt (wie man sagt: isotrop fortpflanzt), sich in bezug auf das Luftschiff S' nach einer Richtung am schnellsten, nach der entgegengesetzten am langsamsten und in den Zwischenrichtungen mit einer mittlern Geschwindigkeit fortpflanzen. Es kann also, wenn S ein Fundamentalkörper ist, S' kein Fundamentalkörper im optischen Sinne sein. Es scheint also, dass es in der Optik nicht nur wahre Beschleunigungen, sondern auch nahe Geschwindigkeiten gibt, da ja kein Körper, der sich gegenüber einem Fundamentalkörper bewegt, ein Fundamentalkörper sein kann.

Wir denken uns nun in der Gondel unseres Luftschiffs eine abgeschlossene, von durchsichtigen Wänden eingeschlossene Luftmasse, die sich mitbewegt, und studieren die optischen Erscheinungen innerhalb dieser Luftmasse. Wir wissen, dass das von der Lichtquelle auf dem Hause ausgehende Licht sich relativ zu unserer Luftschicht nicht isotrop (nach allen Seiten mit gleicher Geschwindigkeit) fortpflanzt. Dabei ist aber vorausgesetzt, dass diese Lichtfortpflanzung wohl vom Luftschiff aus betrachtet, aber nicht durch die Bewegung des Luftschiffs beeinflusst wird. Wenn wir nun die Fortpflanzung des Lichts innerhalb unserer bewegten Luftmasse betrachten, so ist die erste Frage die: Wird das Licht durch diese bewegte Luft gewissermassen mitgerissen, oder bewegt sich diese Luftmasse durch das Licht hindurch, wie das Gespensterschiff des fliegenden Holländers durch ein gewöhnliches Schiff, ohne es im mindesten zu stören oder zu stossen?

Der berühmte Entdecker der elektrischen Wellen, Heinrich Hertz, nahm an, dass das Licht von der bewegten Luftmasse mitgerissen wird; man kann sich das etwa folgendermassen veranschaulichen: auf einem

ruhenden Schiffe laufen Menschen umher, und zwar sollen sie von einem Punkte des Schiffs nach allen Seiten mit derselben Geschwindigkeit auslaufen. Diese gleichen Geschwindigkeiten gelten dann sowohl relativ zum Schiff als auch relativ zu den Küsten. Nun setzt sich das Schiff in Bewegung, und die Leute lassen sich dadurch in ihrer Beschäftigung nicht im mindesten stören. Jetzt aber haben wohl noch alle dieselbe Geschwindigkeit relativ zum Schiff, aber relativ zum Ufer haben die in der Richtung der Fahrt laufenden eine grössere Geschwindigkeit als alle andern. Das ist die Vorstellung von H. Hertz. Die laufenden Leute sind die Lichtstrahlen, das Schiff ist die im Luftschiff eingeschlossene Luftmasse, und die Küsten sind das ruhende Haus.

Nach H. Hertz pflanzen sich also auch innerhalb einer bewegten Luftmasse die Lichtstrahlen isotrop in bezug auf ein mit dieser Luftmasse verbundenes System fort, während die im ruhenden Luftraum sich fortpflanzenden Lichtstrahlen relativ zum Luftschiff ihre Isotropie verloren haben.

Die experimentellen Ergebnisse haben aber die Hertzsche Annahme nicht bestätigt. Schon die bekannte Tatsache der Aberration des Fixsternlichts infolge der Erdbewegung lässt sich ungezwungen nur dadurch erklären, dass die Lichtstrahlen innerhalb der im Fernrohr enthaltenen Luft von dieser mit der Erde bewegten Luft nicht mitgerissen werden, sondern sich ganz unabhängig davon in einer vom Fixstern ausgehenden geraden Linie fortpflanzen, und daher, wenn sie im Zentrum des Objektivs eintreten, infolge der Bewegung des Fernrohrs nicht im Zentrum des Okulars austreten, wodurch eine Verschiebung der Richtung entsteht, in der man die Fixsterne sieht. Wenn man aber die Aberration noch durch einigermassen künstliche Hypothesen aus der Annahme „des mitgeführten Äthers“, wie sich die hypothetische Physik ausdrückt, erklären konnte, so lässt sich der Versuch von Fizeau, der die Lichtgeschwindigkeit in strömendem Wasser zu messen gestattet, nur dadurch erklären, dass bewegte Körper die Lichtstrahlen nicht vollständig mitreissen, dass insbesondere bewegte Luftmassen die Lichtfortpflanzung überhaupt nicht beeinflussen.

Es wurde so die der Hertzschen Annahme des „mitgeführten Äthers“ entgegengesetzte Annahme Fresnels wieder hervorgeholt, die aussagt: Das Licht pflanzt sich isotrop relativ zu einem festen Fundamentalkörper fort, und diese Isotropie wird auch durch bewegte Luftmassen nicht gestört. Auch innerhalb solcher geschieht die Fortpflanzung isotrop relativ zum ruhenden Fundamentalsystem, eine Hypothese, welche die hypothetische Physik als die des „ruhenden Äthers“ bezeich-

net, und die durch den holländischen Physiker H. A. Lorentz, den Schöpfer der Elektronentheorie, zur heute herrschenden wurde.

Nach dieser pflanzt sich daher auch innerhalb der Luftmasse, die im Luftschiff eingeschlossen ist, das Licht isotrop in bezug auf das ruhende Haus fort. Daraus folgt aber, dass es sich in bezug auf das Luftschiff nicht isotrop fortpflanzen kann, sondern in der Bewegungsrichtung eine kleinere Geschwindigkeit haben muss, als in der entgegengesetzten. Es müsste daher möglich sein, durch Vergleichung der Lichtgeschwindigkeiten innerhalb des Luftschiffs, wie sie bei der Fortpflanzung nach verschiedenen Richtungen auftreten, die wahre Geschwindigkeit des Luftschiffs relativ zum Haus, d. h. zum Fundamentalsystem festzustellen. Die Vorgänge innerhalb eines mit gleichförmiger Geschwindigkeit geradlinig relativ zu einem Fundamentalsystem bewegten Körpers wären von der Geschwindigkeit dieses Körpers abhängig, d. h. das Relativitätsprinzip der Mechanik würde im Gebiete der optischen Erscheinungen seine Gültigkeit verlieren.

Man hat nun Versuche ersonnen, diese verschiedenen Fortpflanzungsgeschwindigkeiten des Lichts relativ zu einem bewegten Körper, innerhalb dessen diese Fortpflanzung stattfindet, experimentell nachzuweisen. Der wichtigste Versuch dieser Art ist der Michelsonsche Versuch. Er benutzt als Fundamentalkörper (anstatt des Hauses in unserm Beispiel) die Sonne, als Luftschiff die Erde und als mit dem Luftschiff fest verbundene Luftmasse die Erdatmosphäre. Die Verschiedenheit der Lichtgeschwindigkeiten suchte er dadurch augenscheinlich zu machen, dass er die Lichtstrahlen zur Interferenz brachte. Wir gehen hier auf die Beschreibung des Experiments selbst nicht ein, da es uns nur auf das Prinzipielle ankommt, und teilen nur mit, dass das Ergebnis des Experiments war: Eine solche Verschiedenheit der Lichtgeschwindigkeiten war nicht zu konstatieren; nach dem Experimente pflanzt sich das Licht auch relativ zum bewegten Körper isotrop fort; das Relativitätsprinzip gilt.

Es liegt hier anscheinend ein Widerspruch vor. Aus den früher angeführten Gründen muss man annehmen, dass das Licht sich auch im bewegten Körper relativ zum Fundamentalkörper (dem Haus) isotrop fortpflanzt; nach dem Michelsonschen Versuch pflanzt es sich nun auch relativ zum Luftschiff isotrop fort, und es scheint nun, dass diese beiden Sätze unvereinbar sind. Denn wenn das Licht relativ zum Fundamentalkörper mit der Geschwindigkeit c sich fortpflanzt, und das Luftschiff mit der Geschwindigkeit a sich relativ zum selben Fundamentalkörper bewegt, muss doch das Licht sich in der Richtung der

Luftschiffbahn wie die Geschwindigkeit $c-a$ relativ zu ihm haben, also, und das wollen wir festhalten, während das Luftschiff fährt, eine kleinere Geschwindigkeit relativ zu demselben besitzen, als wenn es ruht, denn:

$$c-a < c, \text{ wenn } a \text{ von Null verschieden ist.}$$

Nach dem Experiment von Michelson ist aber die Lichtgeschwindigkeit im bewegten Luftschiff dieselbe wie im ruhenden.

Zur Auflösung dieses Widerspruchs wurde, gestützt auf Vorarbeiten des schon oben genannten H. A. Lorentz von Einstein die Relativitätstheorie der optischen Erscheinungen in bewegten Körpern aufgestellt, die ihren Namen davon trägt, dass sie das durch das Michelsonsche Experiment erhärtete Relativitätsprinzip an die Spitze der Theorie stellt und sich zur Aufgabe macht, den oben angedeuteten Widerspruch zu lösen. Diese Lösung wollen wir nun darstellen.

Zu diesem Zweck analysieren wir zunächst den Sinn des Satzes: Die Lichtfortpflanzung geschieht im bewegten Luftschiff in der Bewegungsrichtung langsamer als im ruhenden.

Der Punkt A des Luftschiffs falle im Ruhezustand mit dem Turm des Hauses, auf dem die Lichtquelle und eine Uhr sich befindet, zusammen. Wir lassen von A einen Lichtstrahl ausgehen, wenn die Uhr gerade die Zeit 12 Uhr zeigt, und beobachten das Eintreffen dieses Lichtstrahls in einem zweiten Punkt B des Luftschiffs, welche von A die Entfernung r hat, indem wir auf einer in B befindlichen Uhr die Zeit des Eintreffens ablesen, diese Zeit sei etwa 12 Uhr und τ Sekunden, dann beträgt die Lichtgeschwindigkeit, die wir v nennen wollen:

$$v = \frac{r}{\tau}.$$

Denselben Wert v erhalten wir, wenn wir statt B irgendeinen andern Punkt des Luftschiffs, an dem eine Uhr angebracht ist, wählen. Die Punkte A und B des Luftschiffs mögen während der Ruhe mit den Punkten A' und B' des Hauses zusammenfallen. Nun setzt sich das Luftschiff mit der Geschwindigkeit a etwa um 12 Uhr in der Richtung $A'B'$ in Bewegung, und zugleich gehe von A' wieder ein Lichtstrahl mit der Geschwindigkeit v aus; dieser wird natürlich in B' wieder zur Zeit $\tau = \frac{r}{v}$ eintreffen, aber um diese Zeit ist der Punkt B des Luftschiffs schon über B' hinaus; bis das Licht also in B eintrifft, wird die dort angebrachte Uhr schon mehr als 12 Uhr und τ Sekunden zeigen. Es befindet sich nämlich jetzt B über einen Punkt des Hauses, der vom Turm A' nicht mehr die Entfernung r, sondern die

Entfernung $r + a\tau'$ hat, wenn τ' die Zeit ist, welche das Licht braucht, um im bewegten Luftschiff von A nach B zu gelangen, setzen wir:

$$r' = r + a\tau',$$

so ist, da v die Lichtgeschwindigkeit ist:

$$\frac{r'}{\tau'} = v, \quad \text{also:} \quad \tau' = \tau \frac{v}{v - a},$$

also, weil zu $a < v$ ist, $\tau' > \tau$. Den Punkt des Hauses, über dem B sich zur Zeit, wenn der Lichtstrahl dort eintrifft, befindet, wollen wir B'' nennen. Der Satz: Das Licht bewegt sich im bewegten Luftschiff langsamer als im ruhenden, heisst also nichts anderes als: Die Uhr in B zeigt beim Eintreffen des Lichtstrahls mehr, wenn das Luftschiff von 12 Uhr an immer geruht hätte, als wenn es sich seit dieser Zeit bewegt; dass das aber der Fall ist, schliessen wir daraus, dass B jetzt nicht mehr mit B', sondern mit dem weiter von A' entfernten B'' zusammenfällt; um aber daraus auf das spätere Zeigen der Uhr schliessen zu können, haben wir stillschweigend vorausgesetzt, dass die Uhr, die im Luftschiff in B angebracht ist, immer dasselbe zeigt, wie diejenige am Hause angebrachte Uhr, über der sie gerade zu liegen kommt; denn nur dann können wir schliessen: die Uhr in B zeigt so viel wie die in B'', diese zeigt aber offenbar mehr, als die in B' zeigte, als der Lichtstrahl dort eintraf, weil sie eben weiter vom Turm entfernt ist; nun fiel aber beim ruhenden Luftschiff B zurzeit der Beobachtung mit B', beim bewegten mit B'' zusammen, woraus folgt, dass im bewegten System das Licht eben für dieselbe Strecke AB mehr Zeit braucht.

Man sieht also, dass dieser ganze Satz auf der Art beruht, wie die Uhr im Luftschiff im Verhältnis zu den Uhren im Hause reguliert wird. Wir wollen daher jetzt mit einigen Worten auf die Uhrenregulierung eingehen.

Wenn wir sagen: Die Lichtfortpflanzung relativ zum Haus ist isotrop, so heisst das: Wenn wir zwischen irgend zwei Punkten A' und B' des Hauses einen Lichtstrahl gehen lassen, so ist der Quotient aus Entfernung und Fortpflanzungszeit konstant gleich v. Um diesem Satz einen Sinn beizulegen, muss in jedem Punkte des Hauses, wo wir beobachten, eine Uhr angebracht sein; damit ist es aber nicht genug; die Uhren müssen alle synchron (gleichlaufend) reguliert sein. Denn wenn etwa die Uhr in Wien Wiener Zeit und in Budapest Budapester Zeit zeigte, und ich einen Lichtstrahl von Wien nach Budapest schickte, würde ich einen viel zu grossen Wert für die Fortpflanzungszeit bekommen, weil die Uhr in Budapest vorgeht. Am einfachsten lassen sich die

Uhren, etwa auf unserm Gebäude, in folgender Weise regulieren: wir lassen vom Turm A' einen Lichtstrahl ausgehen, um diese Zeit stellen wir die Uhr daselbst etwa auf 12 Uhr, in irgendeinem Punkte P', der die Entfernung ϱ' von A' hat, käme dieser Lichtstrahl zu einer gewissen Zeit an; in diesem Momente stellen wir die Uhr dort auf 12 Uhr und $\frac{\varrho'}{v}$ Sekunden, dann werden die Uhren in A' und P' synchron reguliert sein; darin, dass wir auf diese Weise die Uhren in jedem beliebigen Punktepaar widerspruchsfrei regulieren können, besteht eben die Isotropie der Lichtfortpflanzung.

Die Regulierung der im Luftschiff befindlichen Uhren fand nun bei unsern bisherigen Überlegungen derart statt, dass einfach die Uhren immer so gestellt wurden, wie die auf dem Gebäude, an der die betreffende Luftschiffuhr eben vorüberkam.

Es ist also die Regulierung der Uhren im Fundamentalkörper (dem Hause) und im bewegten Körper (dem Luftschiff) nicht nach dem gleichen Verfahren vorgenommen worden. Die Uhren auf dem Hause wurden optisch reguliert, die auf dem Luftschiff aber nach denen auf dem Hause. Es wurde also das Haus vor dem Luftschiff bevorzugt. Wenn sich nun bei dieser Uhrenregulierung das Resultat ergibt, dass die Bewegung des Luftschiffs relativ zum Haus auch bei gleichförmig geradlinigem Flug von Einfluss auf die optischen Erscheinungen innerhalb der mitbewegten Luftmasse ist, so beweist das durchaus nicht, dass das Relativitätsprinzip hier nicht mehr gilt. Denn was wir beobachten, ist nicht eine Eigenschaft des Lichtes allein, sondern eine Eigenschaft des Lichtes und der Uhrenregulierung. Das Aufhören der Isotropie der Lichtfortpflanzung bei der Bewegung, das Langsamerwerden des Lichtes rührt, sagt die Relativitätstheorie, daher, dass wir die Uhren im Luftschiff nicht nach derselben Methode reguliert haben, wie auf dem Hause. Es ist also eine willkürlich hineingetragene Änderung, und es ist dann kein Wunder, dass das Haus auch bei den optischen Erscheinungen, die nach der Uhr beurteilt werden, eine ausgezeichnete Rolle als Bezugskörper spielt, wenn wir alle Uhren auf allen bewegten Körpern nach ihm reguliert haben. Diese ausgezeichnete Rolle, die dem Relativitätsprinzip widerspricht, fällt aber sofort weg, wenn wir die Uhren im Luftschiff ebenfalls regulieren, und zwar folgendermassen:

Das Luftschiff bewege sich wie früher mit der Geschwindigkeit a. Um 12 Uhr lassen wir von A einen Lichtstrahl ausgehen, wenn dieser in einem Punkte P des Luftschiffes, der den Abstand ϱ von A hat,

um eine gewisse Zeit ankommt, so stellen wir die dort in P befindliche Uhr auf 12 Uhr und $\frac{\varrho}{v}$ Sekunden. Die Erfahrung zeigt, dass das widerspruchslos für alle Punktepaare des Luftschiffes möglich ist. Dann wird offenbar das Licht auch relativ zum Luftschiff sich isotrop, und zwar nach allen Richtungen mit der Geschwindigkeit v fortpflanzen. Wenn wir speziell die oben erwähnten Punkte A und B betrachten, die den Abstand r voneinander haben, so wird jetzt das von A ausgehende Licht in B nach $\frac{r}{v}$ Sekunden ankommen, wenn wir auf der auf dem Luftschiff in B angebrachten Uhr ablesen; es wird aber später ankommen, wenn wir auf der unterhalb B auf dem Hause in B'' befindlichen Uhr ablesen. Jedes System hat also sein eigenes System von Uhren, die auch an denselben Punkten des Raumes nicht dieselbe Zeit zeigen. Wenn wir nun bei allen physikalischen Erscheinungen zum Aussprechen der Gesetze die im System befindlichen und durch die Lichtfortpflanzung im System regulierten Uhren verwenden, gilt das Relativitätsprinzip der Mechanik weiter; es ist kein Bezugssystem, das sich gleichförmig geradlinig gegenüber einem Fundamentalsystem bewegt, bevorzugt; jedes derartige System kann als Fundamentalsystem gewählt werden.

Wir wollen nun sehen, wie sich diese Tatsache mathematisch ausdrückt; denn offenbar können die alten in der Mechanik verwendeten Formeln, die den Zusammenhang zwischen den Längenabmessungen und Zeitablesungen im ruhenden und im bewegten System gegeben haben, nicht verwendet werden; kann ja doch schon die Formel $t' = t$ hier nicht gelten, weil die Zeit im bewegten System mit der im damit zusammenfallenden Punkt des ruhenden nicht übereinstimmt.

Wir wollen zur Aufstellung dieser neuen Gleichungen einmal die Art der Uhrenregulierung exakt in Formeln fassen. Zur Zeit $t = 0$ mögen das ruhende (S) und das bewegte System (S') zusammenfallen. Die Koordinaten im ruhenden seien x, y, z, die Zeit t, der Ursprung O, im bewegten mögen die entsprechenden Grössen x', y', z', t', O' heissen. Zur Zeit $t = 0$ gehe von O ein Lichtstrahl aus, der im Punkte P des ruhenden Systems, welcher die Koordinaten x, y, z hat, zur Zeit t eintreffen möge; dann muss, weil v die Lichtgeschwindigkeit ist, und die Entfernung des Punktes P vom Ursprung nach den Elementen der analytischen Geometrie durch:

$$\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

gegeben ist, die Beziehung bestehen:

$$\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = vt,$$

oder anders geschrieben:

$$x^2 + y^2 + z^2 - v^2t^2 = 0. \tag{14}$$

Nun möge das System S' (das Luftschiff), das zur Zeit $t = 0$ mit S zusammenfällt, sich in der x-Richtung geradlinig und gleichförmig mit der Geschwindigkeit a zu bewegen beginnen, es werden dabei die y'- und z'-Achse der y- bzw. z-Achse parallel bleiben, und die x'-Achse längs der x-Achse dahingleiten. Der Punkt P des Luftschiffes wird dann in bezug auf das mit dem Luftschiff verbundene System S' die Koordinaten x', y', z' haben; die in ihm angebrachte Uhr zeige t', wenn die Uhr im System S (dem ruhenden Gebäude), über der sie eben schwebt, t zeigt. Wir betrachten nun denselben Vorgang, den wir früher relativ zu S beschrieben, nun relativ zu S'. Nämlich: Zur Zeit $t = 0$ möge ein Lichtstrahl von O (bzw. O', die ja zu dieser Zeit zusammenfallen, ausgehen) und zur Zeit t' in P eintreffen. Den Umstand, dass die Uhren in S' so reguliert sind, dass sie ebenfalls eine isotrope Lichtfortpflanzung mit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit v anzeigen, drücken wir durch die Gleichung aus:

$$\sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2} = vt',$$

oder anders geschrieben:

$$x'^2 + y'^2 + z'^2 - v^2t'^2 = 0. \tag{15}$$

Die Gleichung (14) und (15) zusammen genommen sind der mathematische Ausdruck der Uhrenregulierung im bewegten System. Nämlich: wenn im Punkte x, y, z zur Zeit t ein Ereignis eintritt, so wollen wir diese Tatsache den Raumzeitpunkt x, y, z, t nennen, und die Grössen x, y, z, t die Koordinaten dieses Raumzeitpunktes. Wenn ich z. B. als Koordinatensystem die drei unten zusammenstossenden Kanten eines Hauses wähle, so heisst: Raumzeitpunkt 0, 0, 0 12 Uhr mittags soviel wie: in dieser untern Ecke ging ein Ereignis um 12 Uhr mittags vor sich. Ich kann nun ein und dasselbe Ereignis, das auf einem Luftschiff S' vor sich geht, entweder durch Angabe seiner Raumzeitkoordinaten relativ zum Haus, das sind die drei Abstände von den Kanten des Hauses und die Angabe t der Uhr auf dem Hause, über der das Luftschiff gerade schwebt, oder ich kann das Ereignis auch durch die Raumkoordinaten x', y', z' relativ zum Luftschiff und die Angabe t' der auf dem Luftschiff in diesem Punkte befindlichen Uhr festlegen.

Nun sagen uns die Gleichungen (14) und (15): falls die vier Raumzeit-

koordinaten eines Ereignisses relativ zu S durch die Beziehung (14) zusammenhängen, so müssen die Koordinaten desselben Ereignisses relativ zu S' durch die Gleichung (15) zusammenhängen. Denn nur dann kann die Lichtfortpflanzung in beiden Systemen isotrop mit der Geschwindigkeit v vor sich gehen, wie es die Relativitätstheorie verlangt; denn diese beiden Gleichungen drücken ja nichts als diese doppelte Isotropie aus.

Wir haben gesehen, dass Gleichung (15) eine Folge von (14) sein muss. Dieser Zusammenhang besteht natürlich vermöge der Transformationsgleichungen die x, y, z, t in x', y', z', t' überführen, und welche hier die Rolle der Gleichungen (8) der klassischen Mechanik vertreten. Und die Gestalt dieser Transformationsgleichungen folgt eben aus der Forderung, dass durch sie aus (14) immer (15) folgen soll. Dann kann man streng mathematisch schliessen, dass diese Gleichungen folgende Gestalt haben müssen:

$$\left.\begin{aligned} x' &= \frac{x - at}{\sqrt{1-\frac{a^2}{v^2}}}, \quad y' = y, \quad z' = z \\ t' &= \frac{t - \frac{a}{v^2}x}{\sqrt{1-\frac{a^2}{v^2}}} \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Wie man sofort sieht, gehen sie für $v = \infty$ in die Transformationsgleichungen der klassischen Mechanik über. Die Ableitung der Gleichungen (16) aus der genannten Forderung findet sich bei A. Einstein und besonders ausführlich in des Verfassers Arbeit: „Die Stellung des Relativitätsprinzips im System der Mechanik und Elektrodynamik“[1]).

Doch können wir in dieser populären Darstellung auf diese Ableitung nicht eingehen und wollen uns nur den Sinn der so gewonnenen Gleichungen (16) verdeutlichen. Sie ordnen jedem Ereignis (Raumzeitpunkt), das durch seine Koordinaten und die Angabe der Uhr in S (dem ruhenden Gebäude) gegeben ist, Koordinaten und eine Zeitangabe der Uhr in S' (dem Luftschiff) zu. Und zwar geben sie, wie aus den Voraussetzungen zu ihrer Ableitung hervorgeht, die einzig mögliche Zuordnung, die mit dem experimentellen Ergebnis, dass die Lichtfortpflanzung in beiden Systemen isotrop ist und die Geschwindigkeit v hat, verträglich ist. Man nennt die durch die Gleichungen (16) gegebene Transformation gewöhnlich die Lorentzsche Transformation,

[1]) Sitzungsberichte der K. K. Akademie der Wissenschaft. in Wien, **118** (1909).

nach dem schon erwähnten holländischen Physiker H. A. Lorentz, der sie zuerst verwendete, ohne sie aber in der von uns hier angedeuteten einfachen Weise zu rechtfertigen. Diesen elementaren und und auf die Grundlagen der Raum- und Zeitmessung zurückgreifenden Gesichtspunkt zugrunde gelegt zu haben, ist vielmehr das Verdienst von A. Einstein.

Betrachten wir zunächst die Formel, welche den Zusammenhang zwischen den Zeitangaben in S und S' darstellt, die letzte der Formeln (16). Wir können diese Formel etwas einfacher schreiben, wenn wir voraussehen dass die Geschwindigkeit des Luftschiffes sehr klein gegenüber der Lichtgeschwindigkeit ist, was wohl in fast allen dem Experiment unterworfenen Fällen zutreffen wird. Wenn z. B. selbst $a = 30$ km in der Sekunde wäre, was ungefähr der Geschwindigkeit der Erde in ihrer Bahn entspräche, und in absolutem Mass, $a = 3 \times 10^7$ cm/sec geschrieben wird, so ist doch, weil $v = 3 . 10^{10}$ cm/sec ist, der Quotient $\frac{a}{v} = 10^{-3}$ und $\frac{a^2}{v^2} = 10^{-6}$, und man kann im Nenner $\frac{a^2}{v^2}$ gegen 1 vernachlässigen und die Formel schreiben:

$$t' = t - \frac{a}{v^2} x. \tag{17}$$

Das bedeutet also: Wenn die Uhr auf dem ruhenden Gebäude S, welche die Entfernung x vom Koordinatenursprung in der Bewegungsrichtung gemessen hat, die Zeit t zeigt, so zeigt die über dieser gerade schwebende Uhr des mit der Geschwindigkeit a dahinsausenden Luftschiffs S' eine Zeit t', die man erhält, wenn man von t das Produkt aus der Entfernung vom Ursprung O und dem Quotienten $\frac{a}{v^2}$ subtrahiert. Die Zeit wird also für positives x verkleinert, für negatives vergrössert, d. h. je weiter eine Uhr auf dem Luftschiffe, in der Bewegungsrichtung gerechnet, voran liegt, desto mehr bleibt sie hinter der entsprechenden Uhr auf dem ruhenden Gebäude zurück. Die Uhr in O ($x = 0$) geht genau so wie die im Luftschiff, die gerade über O hinwegfliegt, die hinter O gelegenen Uhren ($x < 0$) gehen hingegen im Luftschiff vor denen auf dem Gebäude voraus. Das ist übrigens auch nach der ganzen Art der Regulierung zu erwarten, die ja eben gerade dazu vorgenommen wurde, die scheinbare Verzögerung der Relativgeschwindigkeit des Lichtes in bezug auf das Luftschiff zu eliminieren. Zum Punkt O kann natürlich jeder Punkt des Gebäudes gewählt werden; nach getroffener Wahl wird er aber durch die Uhrenangabe ausgezeichnet; er ist derjenige Punkt, für den kein Vor- oder Zurückgehen

der Uhren im Luftschiff stattfindet. Erst durch eine bestimmte Wahl von O ist die Regulierung bestimmt. Wie wir sehen, ist die Zeitdifferenz zwischen den Uhren S und S' nicht für alle Punkte des Luftschiffs dieselbe, wir nennen deshalb mit Lorentz die so gemessene Zeit „Ortszeit“ und bringen sie so in Analogie zu der geographischen Ortszeit, die auch von Ort zu Ort wechselt, aber in ganz anderer Art reguliert wird.

Eine fernere Eigenheit dieser Uhrenregulierung bildet die Veränderung, welche der Begriff der Gleichzeitigkeit zweier Ereignisse erfährt. Es mögen etwa in den Punkten A und B, die beide auf der x-Achse liegen, Ereignisse gleichzeitig vor sich gehen. Was heisst nun gleichzeitig? Offenbar: während das Ereignis in A vor sich geht, zeigt die daselbst angebrachte Uhr denselben Zeitwert an wie die in B angebrachte Uhr während des dort vor sich gehenden Ereignisses. Es ist aber nun ohne weiteres klar, dass, wenn ich zur Ablesung die im System S (dem Gebäude) regulierten Uhren verwende und eine Gleichzeitigkeit der beiden Ereignisse konstatiert habe, die im System S' (dem Luftschiff) regulierten Uhren nicht für beide Ereignisse denselben Zeitwert liefern werden, da ja die S'-Uhren, wie wir kurz sagen wollen, in A und in B in verschiedener Weise von den S-Uhren abweichen und daher die gleiche Zeigerstellung der letztern eine ungleiche Zeigerstellung der erstern zur Folge hat. Unsere Transformationsformeln gestatten uns nun, genau anzugeben, wie gross der Unterschied der Zeigerstellung der S'-Uhren ist, wenn in zwei Punkten A und B, an den S-Uhren abgelesen, gleichzeitige Ereignisse vor sich gehen. Sei etwa x_1 die Abszisse des Punktes A, x_2 die von B im System S. Die von uns betrachteten beiden Ereignisse finden statt, wenn diese beiden Uhren die Zeit $t = t_0$ anzeigen. Wir fragen nun: Welche Zeit zeigen dann die S'-Uhren in A, bzw. B an? Wir wollen diese Zeiten t_1', bzw. t_2' nennen, sie sind nach Gleichung (16) offenbar gegeben durch:

$$t_1' = \frac{t_0 - \frac{a}{v^2} x_1}{\sqrt{1 - \frac{a^2}{v^2}}} \qquad t_2' = \frac{t_0 - \frac{a}{v^2} x_2}{\sqrt{1 - \frac{a^2}{v^2}}}.$$

Die Differenz dieser beiden Ablesungen beträgt:

$$t_1' - t_2' = (x_2 - x_1) \frac{\frac{a}{v^2}}{\sqrt{1 - \frac{a^2}{v^2}}}.$$

Nun ist aber $x_2 - x_1$ nichts anderes als die Entfernung zwischen A und B, so dass wir schreiben können:

$$t_1' - t_2' = \overline{AB} \frac{\frac{a}{v^2}}{\sqrt{1 - \frac{a^2}{v^2}}}. \tag{18}$$

Wenn also zwei Ereignisse, an den S-Uhren abgelesen, gleichzeitig vor sich gehen, so ist, an den S'-Uhren abgelesen, zwischen ihrem Eintreten eine Zeitdifferenz vorhanden, die der Entfernung der Orte, an denen sie stattfinden, proportional ist und ausserdem von der Geschwindigkeit a des Systems S' abhängt. Man kann daher sagen: der Ausdruck Zeitdifferenz zwischen dem Eintreten zweier an verschiedenen Punkten vor sich gehender Ereignisse hat keinen absoluten Sinn, sondern bekommt ihn erst, wenn man angibt, nach welchem Bezugssystem die Uhren reguliert sind, nach denen man die Zeitdifferenz beurteilt. Man spricht dann kurz von der Zeitdifferenz der beiden Ereignisse im System S, bzw. S'. Speziell kann man auch zwei Ereignisse, die in S nicht zur gleichen Zeit stattfinden, dadurch als gleichzeitig auffassen, dass man ein geeignetes System S' wählt, d. h. ein mit einer geeigneten Geschwindigkeit a bewegtes System. Sei etwa τ die Zeitdifferenz zweier Ereignisse in S, so ist deren Zeitdifferenz in S' offenbar:

$$t_2' - t_1' = \frac{\tau - \frac{a}{v^2}(x_2 - x_1)}{\sqrt{1 - \frac{a^2}{v^2}}},$$

wo wieder $x_2 - x_1 = \overline{AB}$ ist. Es wird nun offenbar $t_2' - t_1' = 0$, d. h. die beiden Ereignisse in S' betrachtet gleichzeitig, wenn:

$$a = \frac{\tau v^2}{\overline{AB}}. \tag{19}$$

Nun kann aber nach unsern Formeln keine Geschwindigkeit a irgend eines Körpers grösser als die Lichtgeschwindigkeit werden, denn sonst würde $1 - \frac{a^2}{v^2}$ negativ und die Wurzel daraus imaginär werden und unsere Formeln (16) für die Zeitangabe keine reellen Werte mehr ergeben. Daher kann das durch Gleichung (19) bestimmte a nur dann die mögliche Geschwindigkeit eines Systems ergeben, wenn $a < v$ ist, also:

$$\frac{\tau v^2}{\overline{AB}} < v,$$

woraus folgt:

$$v\tau < \overline{AB}. \tag{20}$$

Es können daher zwei Ereignisse, die in S den Abstand $\overline{AB}$ und die Zeitdifferenz τ haben, in einem geeigneten System als gleichzeitig betrachtet werden, wenn der Abstand $\overline{AB}$ grösser ist als der Weg, den das Licht in der Zeit τ durchläuft.

Aber nicht nur der Begriff der Zeitdifferenz zweier Ereignisse verliert seine absolute Bedeutung, sondern auch der Begriff des Abstandes zweier substantieller Punkte. Es ist sofort einleuchtend, dass der Abstand je nach dem Bezugssystem ein anderer sein muss. Denken wir uns etwa einen Lichtstrahl von einem Punkt zum andern gehen. Das Ausgehen des Lichtstrahles vom Punkt A und das Eintreffen im Punkte B sind zwei Ereignisse, deren Zeitdifferenz von dem zugrunde gelegten Bezugssystem abhängt. Die Fortpflanzungszeit des Lichtes hängt also von der Wahl des Bezugssystems ab; da aber die Geschwindigkeit des Lichtes nach der ganzen Art unserer Regulierung vom Bezugssystem nicht abhängen soll, so muss einer längern Fortpflanzungszeit auch ein längerer Lichtweg entsprechen, also auch die Entfernung der beiden Punkte vom System, auf das ich sie beziehe, abhängen. Das ist auch noch aus einem andern Grunde klar. Ich denke mir zwei materielle Punkte in Bewegung begriffen. Ihre Entfernung voneinander in einem bestimmten Zeitpunkt werde ich finden, wenn ich die Stellen des Raumes, in denen sie sich in diesem Zeitpunkt befinden, markiere und deren Entfernung dann ausmesse. Wenn ich aber sage, die Stellen, an denen sie sich in einem und demselben Zeitpunkte befinden, so ist dieser Ausdruck, wie wir gesehen haben, nicht eindeutig; es liegt ja darin der Begriff der Gleichzeitigkeit zweier Ereignisse. Ich muss noch angeben, auf welches System bezogen gleichzeitig ihre Stellung markiert werden soll; und da können ganz verschiedene Stellungen herauskommen.

Unsere Formeln (16) erlauben uns, die Abhängigkeit der Entfernung zweier Punkte vom Bezugssystem genau zu formulieren. Seien x_1 und x_2 die Stellen, an denen sich die beiden materiellen Punkte zur Zeit t_0 des Systems S befinden. Dann sind ihre Koordinaten x_1' und x_2' in S', die derselben Zeit entsprechen:

$$x_1' = \frac{x_1 - a t_0}{\sqrt{1 - \frac{a^2}{v^2}}} \qquad x_2' = \frac{x_2 - a t_0}{\sqrt{1 - \frac{a^2}{v^2}}},$$

woraus durch Subtraktion folgt:

$$x_2' - x_1' = \frac{x_2 - x_1}{\sqrt{1 - \frac{a^2}{v^2}}}. \tag{21}$$

Diese Formel lässt sich auch leicht und in einfacher Weise anschaulich deuten. Es seien A und B die Enden eines starren Stabes, der sich im Anfange der Zeit in Ruhe in bezug auf S befindet, zu dieser Zeit aber beginnt er mit dem Luftschiff S' verbunden abzufliegen. Im Ruhezustand konnten wir an einem im System S angebrachten Massstab ablesen, dass der Stab die Länge l hatte. Wenn der Stab jetzt im Luftschiff mitfliegt, und wir seine Länge jetzt an einem im Luftschiff angebrachten Massstab ablesen, so müssen wir dieselbe Länge herausbekommen, weil wir ja vorausgesetzt haben, dass, wenn zwei Körper (Stab und Massstab) eine gemeinsame, geradlinige gleichförmige Bewegung ausführen, ihre gegenseitigen Einwirkungen dieselben bleiben oder, anders ausgedrückt, dass man aus den Vorgängen im Luftschiff nicht auf die Geschwindigkeit des Luftschiffs schliessen kann. Wir müssen also weiter die Länge l ablesen, d. h. aber, die Koordinatendifferenz der Endpunkte des Stabes im Luftschiff beträgt l, also:

$$x_2' - x_1' = l. \tag{22}$$

Wir fragen nun nach dem Abstand der Punkte im System S, an denen sich die Endpunkte des bewegten Stabes gleichzeitig, d. h. in einem bestimmten Zeitpunkt t_0 der in S regulierten Zeit befinden, die Antwort darauf gibt uns offenbar die Formel (21). Denn x_2, bzw. x_1 sind die Koordinaten dieser fraglichen Punkte, ihr Abstand sei:

$$x_2 - x_1 = l_0, \tag{23}$$

so dass wir die Formel (21) schreiben können:

$$l_0 = l\sqrt{1 - \frac{a^2}{v^2}}\cdot \tag{24}$$

Da die Quadratwurzel kleiner als 1 ist, so ist:

$$l_0 < l, \tag{24'}$$

d. h. wenn ich die Entfernung zweier mit dem Luftschiff bewegter Punkte in einem nach den auf dem ruhenden Gebäude S regulierten Uhren bestimmten Zeitpunkt suche, so erhalte ich einen kleinern Wert, als wenn ich sie an einem mitbewegten Massstab ablese oder, was dasselbe ist, in einem nach den im Luftschiff S' regulierten Uhren bestimmten Zeitpunkt die Entfernung aufsuche. Es erscheinen also alle Entfernungen zwischen Punkten verkürzt, wenn man sie „von einem System aus betrachtet“, wie man kurz sagt, das sich gegen das System bewegt, mit welchem die Punkte sich bewegen. Der Verkürzungsfaktor beträgt $\sqrt{1 - \frac{a^2}{v^2}}$, geht also, wenn a gegen v geht, gegen Null, d. h. mit Lichtgeschwindigkeit bewegte Stäbe würden, vom ruhenden System S aus

betrachtet, überhaupt keine Länge mehr haben. Natürlich gilt dasselbe, wenn man einen in S ruhenden Stab von S' aus betrachtet.

H. A. Lorentz hat diese Verkürzung als eine reelle angesehen, er nahm zur Erklärung der Tatsache, dass das Licht im bewegten System sich in der Bewegungsrichtung nicht langsamer fortpflanzt als im ruhenden, an, dass einfach durch die Bewegung selbst die Körper in der Bewegungsrichtung sich zusammenziehen, die berühmte Lorentzsche Kontraktionshypothese. Erst A. Einstein hat den Gedanken geäussert, dass diese Verkürzung keine wirkliche physikalische ist, sondern auf verschiedenen Messungsarten der Entfernung beruht, und dass für die physikalischen Vorgänge in bewegten Systemen nur die Zeitangaben in Betracht kommen, die auf Uhren abgelesen werden, welche in diesem System selbst reguliert sind. So geht die Kontraktionstheorie, die zur Erklärung der Relativität der Lichtfortpflanzung eine physikalische Hypothese heranzieht, in die Relativitätstheorie über, welche die Relativität der optischen Erscheinungen an die Spitze stellt und von den Widersprüchen gegen andere Versuchsergebnisse durch Einführung der relativen Uhrenregulierung befreit.

§ 4. Das Relativitätsprinzip der Elektrodynamik und die Darstellung der Erscheinungen im vierdimensionalen Raum.

Durch die im vorigen § beschriebene Zeit- und Längenmessung in bewegten Körpern wird es möglich, auch auf dem Gebiete der Optik bewegter Körper den Satz aufrecht zu erhalten: Die Vorgänge in einem gleichförmig geradlinig relativ zu einem Fundamentalkörper bewegten Körper sind von der Geschwindigkeit dieser Bewegung unabhängig; oder: Es gibt keine wahre Geschwindigkeit, jeder relativ zu einem Fundamentalkörper gleichförmig und geradlinig bewegte Körper ist ebenfalls ein Fundamentalkörper. Nur bedeutet dieses Relativitätsprinzip hier mathematisch etwas anderes, als in der Mechanik. Dort besagt es, dass die Bewegungsgleichungen ihre Gestalt beibehalten, wenn sie mit Hilfe der Gleichungen (8) umgeformt werden; während die Gleichungen, welche die optischen Vorzüge beherrschen, offenbar ihre Form beibehalten müssen, wenn mit Hilfe der Gleichungen (16) statt der Grössen x, y, z, t die Grössen x', y', z', t' eingeführt werden; denn nur wenn das stattfindet, kann die Lichtfortpflanzung im bewegten System nach denselben Gesetzen vor sich gehen wie im ruhenden. Die Gleichungen, welche die optischen Vorgänge beherrschen, sind aber die Maxwellschen Gleichungen der Elektrodynamik. Dass diese ihre Form nicht ändern, wenn man mittels der Gleichungen (16) neue Koordina-

ten einführt, hat schon H. A. Lorentz gezeigt, und diese „Invarianz" (= Unveränderlichkeit) der elektrodynamischen Gleichungen ist der mathematische Grund für die Gültigkeit des Relativitätsprinzips im Gebiete der Optik bewegter Körper. Man nennt daher diese Form des Prinzips das Relativitätsprinzip der Elektrodynamik; es unterscheidet sich von dem der Mechanik nur durch die Gestalt der Transformationsgleichungen.

Es lässt sich daher hier alles wiederholen, was wir im § 2 über die Willkürlichkeit der Darstellung von Bewegungen durch Bahnkurven und Parameterverteilung gesagt haben, nur sind hier die Willkürlichkeiten noch krasser.

Es können nämlich, wenn wir einmal zu der im vorigen § besprochenen Zeit- und Längenmessung in bewegten Systemen übergegangen sind, die Newtonschen Bewegungsgleichungen nicht beibehalten werden; denn diese ändern ihre Form bei Anwendung der durch (16) gegebenen Lorentzschen Transformation. Wir müssten daher für die Bewegungsgleichungen die alte Zeitmessung beibehalten und für die elektrodynamisch-optischen Gleichungen die neue Einsteinsche einführen, was aber eine recht wenig befriedigende Physik ergeben würde. Wenn wir überdies überlegen, dass die Gleichungen (16), je kleiner die Geschwindigkeit a des Systems im Verhältnis zur Lichtgeschwindigkeit v wird, desto weniger von den in der Mechanik verwendeten Gleichungen (8) abweichen, und wenn dies Verhältnis $\frac{a}{v} = 0$ wird, geradezu in diese übergehen, so ist der Gedanke naheliegend, dass die Newtonschen Bewegungsgleichungen überhaupt nur für Bewegungen gelten, die langsam im Vergleich zur Lichtgeschwindigkeit vor sich gehen, wozu ja alle beobachteten Bewegungen von Körpern gehören. Es hindert uns daher nichts, die Hypothese aufzustellen, dass für schnellere Bewegungen andere Bewegungsgleichungen gelten, die nur eine derartige Gestalt haben müssen, dass sie für Bewegungen, die langsam im Vergleich zur Lichtgeschwindigkeit vor sich gehen, sich in die Newtonschen verwandeln. Solche neuen Bewegungsgleichungen sind von Planck, Einstein und Minkowski aufgestellt worden. Sie unterscheiden sich von den Newtonschen hauptsächlich dadurch, dass an Stelle der konstanten Masse m eine Funktion der Geschwindigkeit a tritt, die aber für $\frac{a}{v} = 0$ in die Masse m übergeht. Die Bewegungen der vom Radium sehr rasch ausgeschleuderten Teilchen gehen tatsächlich nach diesen neuen Gesetzen vor sich.

Diese neuen Bewegungsgleichungen behalten nun bei Anwendung der Transformationsgleichungen (16) ihre Form bei. Es gilt also auch für Bewegungen, die ihnen gehorchen, das Relativitätsprinzip der Elektrodynamik. Wenn S ein Fundamentalkörper ist, d. h. ein Körper, in bezug auf den sich die andern Körper nach den neuen Planck-Einsteinschen Gleichungen bewegen, so ist auch jeder relativ zu S geradlinig, gleichförmig mit der Geschwindigkeit a sich bewegende Körper S' ein Fundamentalkörper, in bezug auf den dieselben Bewegungsgesetze gelten. Wenn ich daher irgendeine empirische Bewegung vor mir habe, so kann ich sie auf unendlich viele Arten durch Bahnkurve und Parameterteilung darstellen, indem ich sie auf ein beliebiges Fundamentalsystem beziehe.

Nur ist hier, wie schon erwähnt, die Willkürlichkeit eine viel grössere, als in der klassischen Mechanik. Denn es können jetzt, wie wir im vorigen § gesehen haben, zwei an verschiedenen Orten zu verschiedener Zeit vor sich gehende Ereignisse als gleichzeitig angesehen werden oder als Endpunkte einer beliebigen Zeitstrecke, wenn nur ein geeignetes Bezugssystem gewählt wird. Auch können Entfernungen von Punkten als gross oder klein oder verschwindend angesehen werden, je nachdem wir sie auf ein mit grösserer oder geringerer Geschwindigkeit relativ zu ihnen bewegtes Bezugssystem beziehen. Wenn wir daher etwa eine in der xy-Ebene vor sich gehende Bewegung eines materiellen Punktes durch eine ebene Bahnkurve und eine Parameterteilung t auf ihr darstellen wollen, so ist diese Darstellung vollkommen willkürlich; beziehe ich die Bewegung auf ein anderes Bezugssystem, so wird ihr ganzer Charakter ein ganz anderer.

Wir können aber genau so, wie wir es für die klassische Mechanik im § 2 gezeigt haben, auch hier eine vollkommen entsprechende Darstellung des empirischen Bewegungsverlaufes geben, wenn wir ihn durch eine im dreidimensionalen Raume verlaufende Raumzeitkurve abbilden.

Wir wollen etwa die Bewegungen zweier materieller Punkte in der x, y-Ebene betrachten. Sie werden uns durch zwei Raumkurven im x, y, t-Raum dargestellt, wobei wir die t-Achse etwa normal auf die x, y-Ebene errichten. Wenn wir die Gleichungen dieser Raumkurven im Koordinatensystem x, y, t, aufstellen, also für die erste Kurve:

$$x_1 = \varphi_1(t), \qquad y_1 = \psi_1(t), \tag{25}$$

für die zweite Kurve:

$$x_2 = \varphi_2(t), \qquad y_2 = \psi_2(t), \tag{25'}$$

so geben uns diese, wenn wir t wieder als Zeit deuten, die Bewegungsgleichungen der beiden Punkte in der x, y-Ebene. Nun aber können wir diese Bewegungen in der x, y-Ebene auch noch ganz anders auffassen, wenn wir sie auf ein mit der Geschwindigkeit a gegen das erste bewegte Koordinatensystem beziehen. Dann werden die Gleichungen (25) mittels (16) in ganz andere Gleichungen umgeformt. Wenn sich etwa nach der ursprünglichen Darstellung die beiden materiellen Punkte zu einer bestimmten Zeit mit gleichgerichteter Geschwindigkeit bewegt haben, so werden nach der neuen Auffassung diese beiden Ereignisse ihre Gleichzeitigkeit verlieren können und ähnliches.

Alle diese verschiedenen Auffassungen kann ich mir aber durch diese eine und dieselbe Raumkurve dargestellt denken; ich brauche ja nur statt des Koordinatensystems x, y, t ein neues x' y' t', mittels der Gleichungen (16) einzuführen und die Gleichungen der Raumkurve in diesem neuen System hinzuschreiben, diese erhalte ich aber durch Transformation der Gleichungen (25) mit Hilfe von (16), also genau auf dieselbe Art, wie die Bewegungsgleichungen der beiden materiellen Punkte zu einem mit der Geschwindigkeit a bewegten Bezugssystem. Die eine Raumkurve gibt mir also dadurch, dass ich sie auf verschiedene Koordinatensysteme beziehe, genau wie in der klassischen Mechanik, alle möglichen Auffassungen der empirisch gegebenen Bewegung.

Wir wollen die Lage des zur Geschwindigkeit a gehörigen Koordinatensystems x', y', t' im Vergleich zum ursprünglichen der x, y, t, noch näher betrachten. Die Transformationsgleichungen (16) ergeben, wenn wir nur die drei Koordinaten x, y, t, berücksichtigen:

$$x' = \frac{x - at}{\sqrt{1 - \frac{a^2}{v^2}}} \qquad y' = y \qquad t' = \frac{t - \frac{a}{v^2} x}{\sqrt{1 - \frac{a^2}{v^2}}}. \tag{16}$$

Die alten Koordinatenebenen sind $x = 0$, $y = 0$, $t = 0$, die neuen sind $x' = 0$, $y' = 0$, $t' = 0$ oder in den alten Koordinaten ausgedrückt:

$$x - at = 0, \quad y = 0, \quad t - \frac{a}{v^2} x = 0. \tag{26}$$

Es bleibt also die x, t-Ebene ($y = 0$) in ihrer Lage, sie fällt mit der x', t'-Ebene zusammen; in der klassischen Mechanik blieb auch die x, y-Ebene in ihrer Lage, und nur die t-Achse wurde in der x, y-Ebene um einen Winkel in die t'-Lage gedreht; hier hingegen geht die x, y-Ebene ($t = 0$) in die x', y'-Ebene ($t' = 0$) dadurch über, dass sie um die y-Achse, die erhalten bleibt, um einen gewissen

Winkel gedreht wird; ausserdem wird auch noch wie in der klassischen Mechanik die t-Achse um einen Winkel gedreht. Die beiden Drehungswinkel der t-Achse und die x, y-Ebene hängen in ganz bestimmter Weise zusammen und sind nur Funktionen von a.

Alle Punkte der Zeitwegkurven, die in der x, y-Ebene liegen, bedeuten Ereignisse, die zur Zeit $t = 0$ vor sich gehen, also gleichzeitige Ereignisse; allgemein bedeuten überhaupt Punkte, die in ein und derselben zur x, y-Ebene parallelen Ebene ($t =$ konst.) liegen, gleichzeitige Ereignisse. Nun ist es aber ohne weiteres klar, dass Punkte, die in ein und derselben Ebene $t =$ konst. liegen, darum noch nicht in ein und derselben Ebene $t' =$ konst. liegen. Ich kann also zwei Ereignisse, die etwa durch zwei Punkte der beiden Zeitwegkurven dargestellt sind, immer dadurch gleichzeitig machen, dass ich die x, y-Ebene um einen solchen Winkel drehe, dass sie zur Verbindungslinie der beiden Punkte parallel wird. Zu jedem solchen Drehungswinkel gehört nun ein bestimmter Wert a, aber die betreffende Drehung entspricht nur dann einer realisierbaren Geschwindigkeit a eines Bezugssystems, wenn dieses zur Drehung gehörige a kleiner als die Lichtgeschwindigkeit v ist. Die Möglichkeit, zwei Ereignisse als gleichzeitig aufzufassen, ist also beschränkt, was wir auch schon früher aus mathematischen Gründen eingesehen haben. Die möglichen Drehungen der x, y-Ebene sind solche, die um einen Winkel erfolgen, dessen trigonometrische Tangente kleiner als v ist, was man aus den Formeln (26) leicht ersieht.

So sehen wir denn, dass die Darstellung durch Zeitwegkurven den empirischen Bewegungserfahrungen genau adäquat ist, da sie alle möglichen Auffassungen vereinigt.

Dasselbe lässt sich natürlich jetzt für Bewegungen im Raume zeigen. Die Gesamtheit aller Wertesysteme x, y, z, t nennen wir mit Minkowski die Welt, jeden Punkt dieser vierdimensionalen Mannigfaltigkeit einen Weltpunkt; das Postulat, dass alle Naturgesetze in dieser Welt bei Anwendung der Transformation (16) ihre Form beibehalten, nennt Minkowski das Weltpostulat. In dieser vierdimensionalen Welt lassen sich die Erfahrungstatsachen adäquater darstellen als im dreidimensionalen Raum, wo immer nur eine willkürliche und einseitige Projektion abgebildet erscheint, und von dieser vierdimensionalen Welt gilt das Wort Minkowskis, das er an die Spitze seines Vortrages „Raum und Zeit“ stellt, und das ich an das Ende dieser Darlegung setzen möchte: „Von Stund an sollen Raum und Zeit für sich völlig zu Schatten herabsinken, und nur noch eine Art Union der beiden soll Selbständigkeit bewahren“.

Zur Kenntnis der Mangankomplexverbindungen der Oxysäuren.

Von

Olof Tamm.

(Aus dem biochemischen Laboratorium der Hochschule in Stockholm.)

(Eingegangen am 4. 6. 10.)

Die Medicagolaccase von G. Bertrand besteht nach einer Arbeit von Euler und I. Bolin[1]) aus den neutralen Salzen (besonders Calciumsalzen) mehrerer organischer Oxysäuren, z. B. Zitronensäure, Äpfelsäure und Glykolsäure. Diese Laccase ist imstande, bei Gegenwart geringer Manganmengen Polyphenole wie Hydrochinon zu oxydieren. Da Mangan wie die meisten andern Schwermetalle komplexe Verbindungen mit organischen Oxysäuren bildet, ist es wahrscheinlich, dass diese Komplexe bei der genannten Oxydation von Polyphenolen eine Rolle spielen. Dies ist auch die Ursache, warum ich auf Vorschlag vom Professor Euler es unternommen habe, das Gleichgewicht:

$$\frac{[Mn(OH)_2]\,[\text{Oxysäureion}]}{[\text{Komplexion}]} = \text{konst.}$$

zu studieren[2]).

Der Weg, den ich zuerst einschlug, bestand darin, dass ich eine Suspension von Manganohydroxyd, $Mn(OH)_2$, in reinem Wasser bereitete und diese Suspension mit einer neutralen Lösung bekannter Konzentration des Natriumsalzes der zu untersuchenden Oxysäure vermischte. Dabei löst sich etwas Manganohydroxyd auf. Die gelöste Menge wurde auf analytischem Wege ermittelt, und die Löslichkeit des

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **69**, 187 (1909).

[2]) Weil man annehmen kann, dass der elektrolytische Dissociationsgrad des Natriumsalzes der Oxysäure und der des Natriumsalzes der komplexen Säure gleich gross sind, ist es gleichgültig, ob man das Gleichgewicht

$$\frac{[Mn(OH)_2]\,[\text{Oxysäureion}]}{[\text{Komplexion}]} = \text{konst.}$$

oder

$$\frac{[Mn(OH)_2]\,[\text{Oxysalz}]}{[\text{Komplexsalz}]} = \text{konst.}$$

schreibt.

Manganohydroxydes wurde bestimmt, wodurch alle Daten zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante bekannt sind.

Die Herstellung der Manganohydroxydsuspension bereitet grosse Schwierigkeiten. Wie bekannt, oxydiert sich das Manganohydroxyd sogar quantitativ in der Luft, welcher Übelstand das Arbeiten in Wasserstoffatmosphäre notwendig machte. 40—50 g Manganchlorür wurden in einem grossen Erlenmeyerkolben in Wasser gelöst, und die Lösung wurde gekocht, um von Luft befreit zu werden. Die Lösung wurde darauf unter Einleiten von Wasserstoff abgekühlt und mit beinahe der berechneten Menge luftbefreitem Ammoniak durch einen Tropftrichter versetzt und dann mit aufgekochtem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen.

Fünf Oxysäuren wurden zur Untersuchung gewählt, nämlich: Zitronensäure, Glykolsäure, Milchsäure, Äpfelsäure und Weinsäure. Von den neutralen Natriumsalzen dieser Säuren wurden 1-norm. (Äquivalentnormale) Lösungen hergestellt. 25 ccm von diesen Lösungen wurden mit 25 ccm Manganohydroxydsuspension in kleinen Erlenmeyerkolben von 50 ccm vermischt und die Kolben mit Kautschukstopfen verschlossen. Die Kolben wurden mit Hilfe eines Motors mehrere Stunden geschüttelt und dann stehen gelassen, bis das nicht gelöste Manganohydroxyd zu Boden gesunken, und die überstehende Flüssigkeit vollständig klar geworden war. Dann wurden vorsichtig mittels einer Pipette 10 ccm von der klaren Lösung herausgenommen und auf Mangan analysiert. Unter den Bestimmungsmethoden für Mangan wählte ich die Fällung mit Schwefelammonium als MnS, wegen ihrer raschen Ausführbarkeit und Anwendbarkeit auch bei der Gegenwart von Oxysäuren. Das Mangansulfid wurde in Luft zu Mn_3O_4 geglüht und als solches gewogen. Um mich zu überzeugen, dass der Gleichgewichtszustand wirklich erreicht worden sei, machte ich zuerst einen Versuch mit der Schüttelzeit 5 Stunden und darauf einen Versuch mit der Schüttelzeit 10 Stunden und verwandte dazu einen bedeutend grössern Überschuss von Manganohydroxyd als im vorigen Versuch. Wenn diese beiden Versuche dieselben Resultate liefern, ist ja sicher das Gleichgewicht erreicht. Während des Schüttelns oxydierte sich das freie Manganohydroxyd auf Kosten der kleinen Sauerstoffmenge, die unter dem Stopfen eingeschlossen war. Dieser Übelstand wurde später dadurch vermieden, dass ich eine Paraffinschicht über die Flüssigkeit goss; wie zu erwarten war, bedeutete diese Oxydation nichts für den Gleichgewichtszustand. Als das Manganohydroxyd zu Boden gesunken war, war die überstehende Flüssigkeit vollkommen farblos, erst bei

längerem Stehen in der Luft trat eine Braunfärbung ein, was auf eine Oxydation des komplexgebundenen Mangans hinwies.

Ich teile nun die Resultate in den folgenden Tabellen mit. (Erwähnt sind nur diejenigen Versuche, wo der Gleichgewichtszustand deutlich erreicht ist.)

1. Weinsäure.

25 ccm neutrales 1-norm. Natriumtartrat vermischt mit 25 ccm von einer Suspension von $Mn(OH)_2$ in Wasser.

	Gewogene Menge Mn_3O_4 in 10 ccm	Schüttelzeit
	0·0050 g	3 Stunden
	0·0058 g	5 „
	0·0054 g	10 „
	0·0048 g	6 „
	0·0048 g	6 „
Im Durchschnitt:	0·0052 g	

Die Konzentration des Mangano-Weinsäureions hieraus berechnet, ist 0·0068 Mol/Liter, wenn man voraussetzt, dass jedes Molekül Weinsäure nur ein Molekül Mangan bindet. Ob jedes Molekül Oxysäure ein Molekül oder nur ein Äquivalent Mangan bindet, ist schwer zu entscheiden. Bei Zitronensäure glaube ich, Tatsachen gefunden zu haben, die darauf hindeuten, dass jedes Molekül Zitronensäure ein Molekül Mangan bindet. Wie ich bald zeigen werde, ist in einem spätern Versuche die gelöste Manganmenge in Molekülen pro Molekül Citrat 0·6415. Dies sind also 1·283 Äquivalente, und ein Molekül Citrat mit seinem einzigen Hydroxyl bindet mehr als ein Äquivalent Mangan. Ich habe darum angenommen, dass jedes Molekül Oxysäure ein Molekül Mangan bindet. Ob bei Weinsäure nur das eine Hydroxyl oder beide mit Mangan reagieren, ist mir bisher unmöglich zu beantworten.

2. Äpfelsäure.

25 ccm neutrales 1-norm. Natriummalat vermischt mit 25 ccm von einer Suspension von $Mn(OH)_2$ in Wasser.

	Gewogene Menge Mn_3O_4 in 10 ccm	Schüttelzeit
	0·0033 g	3 Stunden
	0·0030 g	5 „
	0·0030 g	10 „
	0·0034 g	6 „
Im Durchschnitt:	0·0032 g	

Die Konzentration des Manganomalations hieraus berechnet, ist 0·0042 Mol/Liter.

3. Zitronensäure.

25 ccm neutrales 1-norm. Natriumcitrat vermischt mit 25 ccm von einer Suspension von $Mn(OH)_2$ in Wasser.

	Gewogene Menge Mn_3O_4 in 10 ccm	Schüttelzeit
	0·0098 g	4 Stunden
	0·0098 g	9·5 „
	0·0089 g	10 „
Im Durchschnitt:	0·0095 g	

Die Konzentration der Manganocitration, hieraus berechnet, ist 0·0126 Mol/Liter.

Kontrollversuche durch Vermischen von 10 ccm 1-norm. Natriumcitrat, bzw. -malat, -tartrat mit 40 ccm Suspension ergaben folgende Gewichtsmengen Mn_3O_4 in 10 ccm. Die Schüttelzeit war 6·5 Stunden):

	Gefunden	Aus den frühern Versuchen berechnet
Natriumcitrat	0·0045 g	0·0038 g
Natriumtartrat	0·0022 g	0·0021 g
Natriummalat	0·0009 g	0·0013 g

Die in der zweiten Kolonne enthaltenen Zahlen sind die oben genannten Mittelwerte mit $^{10}/_{25}$multipliziert. Die Kontrollversuche sind also ziemlich im Einklang mit den zuerst gemachten Versuchen.

Glykolsäure und Milchsäure lösen unter diesen Versuchsbedingungen keine nennenswerten Manganmengen auf. Es ist doch nicht ganz ausgeschlossen, dass auch diese Säuren komplexe Manganverbindungen bilden, aber sicher in geringerm Masse als Zitronen-, Wein- und Äpfelsäure.

Um eine Schätzung der Grösse der Zerfallskonstanten der Komplexverbindungen ausführen zu können, habe ich eine Löslichkeitsbestimmung des Manganohydroxydes gemacht. Eine Suspension von $Mn(OH)_2$ in Wasser wurde mehrere Stunden in einem ausgedämpften Jena-Erlenmeyerkolben geschüttelt und darauf, wenn das nicht gelöste Manganohydroxyd zu Boden gesunken war, 500 ccm von der gebildeten Lösung in einer Platinschale mit etwas Schwefelsäure eingedampft. Das Manganosulfat wurde in eine kleinere Platinschale übergeführt und als solches gewogen. Der Rest der Suspension wurde noch mehr geschüttelt und 500 ccm daraus auf dieselbe Weise eingedampft, um zu kontrollieren, dass die zuerst erhaltene Lösung wirklich gesättigt war. Die Löslichkeit des Manganohydroxydes war $2 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter, also von derselben Grösse wie der des Magnesiumhydroxydes ($2 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter). Indessen kann ja die Löslichkeit des Hydroxydes in einer Salzlösung eine andere sein als in reinem Wasser, so dass die folgende Berech-

nung der Zerfallskonstante durchaus nur eine Schätzung zu sein beansprucht.

Säure	Zerfallskonstante der komplexen Verbindungen Mangan—Oxysäure
Zitronensäure	$2{\cdot}4 . 10^{-3}$
Weinsäure	$7{\cdot}1 . 10^{-3}$
Äpfelsäure	$11{\cdot}6 . 10^{-3}$

Dies gilt bei Zimmertemperatur, da alle Versuche bei dieser Temperatur ausgeführt sind.

Um die Löslichkeitsbestimmung zu kontrollieren, habe ich auch eine Leitfähigkeitsbestimmung des Manganohydroxydes gemacht. Die Leitfähigkeit der gesättigten Lösung des Hydroxydes erwies sich indessen aus unbekannten Ursachen sehr inkonstant, so dass die Messung wahrscheinlich mit groben Versuchsfehlern behaftet ist. Als den wahrscheinlichsten Wert für die spezifische Leitfähigkeit betrachte ich $\varkappa = 2 . 10^{-5}$. Eine Zusammenstellung von der Löslichkeit und der Leitfähigkeit des Manganohydroxydes mit denen des Magnesiumhydroxydes mag hier Platz finden.

	Löslichkeit in Mol/Liter	Leitfähigkeit der gesättigten Lösung
Magnesium	$2 . 10^{-4}$	$8{\cdot}9 . 10^{-5}$
Mangan	$2 . 10^{-4}$	$2 . 10^{-5}$

Die Daten für Magnesium sind der bekannten Arbeit von Kohlrausch entnommen. Wie man sieht, ist es wahrscheinlich, dass die von mir bestimmte Leitfähigkeit des Manganohydroxydes zu klein ist, aber das Manganohydroxyd ist auch vielleicht weniger dissociiert als das Magnesiumhydroxyd.

Was bei den ausgeführten Versuchen besonders merkwürdig scheint, ist die Kleinheit der gelösten Manganmengen. Wenn man einen nur qualitativen Versuch auf folgende Weise macht, kommt man zu ganz andern Resultaten. Wird eine Lösung von einem Manganosalz mit der äquivalenten Menge Natronlauge versetzt und sogleich mit z. B. Natriumcitratlösung vermischt, so lösen sich grosse Mengen des gebildeten Manganohydroxydes in der Natriumcitratlösung. Ich stellte zwei äquivalente Lösungen von Natriumhydroxyd und Manganosulfat her. Aus drei Büretten liess ich darauf folgende drei Flüssigkeiten tropfenweise in einen Messkolben von 50 ccm hineinfliessen: 1. Die genannte Manganosulfatlösung, 2. die Natronlauge (die Manganosulfatlösung und die Natronlauge waren 0·867-normal), 3. reines Wasser. Im Messkolben war eine Lösung des *Na*-Salzes der zu untersuchenden

Oxysäure. Gleiche Mengen Manganosulfat und Natronlauge wurden auf diese Weise zugesetzt, bis der entstandene Niederschlag sich nicht mehr löste. Zuerst wurde auch auf diese Weise konstatiert, dass Milchsäure und Glykolsäure keine komplexe Manganverbindungen bildet oder wenigstens in weit geringerem Grade als die drei andern Säuren. Bei den Experimenten mit Zitronen-, Wein- und Äpfelsäure traten sehr störende Oxydationswirkungen auf, sobald die Konzentration der Komplexverbindungen einen hohen Wert erreicht hatte. Um diesen Übelstand zu beseitigen, wurde zuletzt ein Versuch mit Natriumcitrat ausgeführt, wobei ein kräftiger Wasserstoffstrom den Zutritt der Luft verhinderte. Da fand ich, dass 50 ccm einer 0·1-norm. (dieses Mal molekularnormale) Lösung von Natriumcitrat nicht weniger als die Manganohydroxydmenge, welche 7·4 ccm 0·867-norm. (äquivalentnormaler) Manganosulfatlösung entspricht, enthalten können. Da das Totalvolumen der Flüssigkeit im Messkolben 50 ccm war, waren die Konzentrationen mit denen der frühern Versuche vergleichbar. Um zu veranschaulichen, wieviel mehr Mangan bei diesem Versuche gelöst blieb als dasjenige, das bei den frühern Versuchen in Lösung ging, habe ich ausgerechnet, wieviel Mangan pro Molekül Citrat in beiden Fällen gelöst ist.

Löslichkeit des Manganohydroxydes in Molekülen auf Moleküle Natriumcitrat:

Titrierung in H-Gas. Labiles Gleichgewicht	Schütteln mit Manganohydroxydsuspension Stabiles Gleichgewicht
0·6415	0·0702

Also, wenn man direkt das Manganohydroxyd in der Lösung des Natriumcitrats niederschlägt, bleibt etwa neunmal mehr Mangan in Lösung, als was in Lösung geht, wenn man von ausgewaschenem Hydroxyd ausgeht. Das frisch gefällte Manganohydroxyd muss also eine andere Löslichkeit und andere Eigenschaften besitzen, als das ausgewaschene mehrere Stunden oder Tage aufbewahrte Hydroxyd. Die allmähliche Abnahme der Löslichkeit kolloider Stoffe ist zurückzuführen auf die allmähliche Verdichtung kolloider Fällungen, bzw. auf die damit verbundene Verkleinerung der Oberfläche. Es ist ja eine bekannte Tatsache[1]), dass die Löslichkeit eines Stoffes mit abnehmender Grösse der Oberfläche abnimmt. Eine grössere Löslichkeit wird natürlich eine Verschiebung des Gleichgewichts

$$\frac{[Mn(OH)_2]\ [\text{Oxysäureion}]}{[\text{Komplexion}]\cdot} = \text{konst.}$$

[1]) Vgl. Hulett, Zeitschr. f. physik. Chemie 37, 385 (1901).

zur Folge haben. Eine Vergrösserung der $Mn(OH)_2$-Konzentration muss also eine Vergrösserung der Komplexkonzentration verursachen, und es liegt hier ein Fall vor, dass ein Stoff mit seiner instabilen Löslichkeit an einem Gleichgewicht teilnimmt. Ein solcher Fall ist meines Wissens bisher nicht studiert, dürfte aber vermutlich häufig vorkommen.

Zuletzt will ich einen kleinen Versuch erwähnen, den ich über den Einfluss der Temperatur auf diese Komplexverbindungen gemacht habe. Eine klare Lösung des Manganocitratkomplexions, erhalten durch Vermischen von *Na*-Citrat, Natronlauge und Manganosulfat im Wasserstoffstrom, wurde immer in Wasserstoffatmosphäre in kochendes Wasser getaucht. Dabei entstand allmählich eine Trübung, auf die Unbeständigkeit der genannten Komplexverbindungen bei höherer Temperatur hindeutend.

Wenn das labile Gleichgewicht bei höherer Temperatur zerstört wird, ergibt sich eine einfache chemische Erklärung des Faktums, dass die Laccase bei Erhitzung auf 80° inaktiv wird. Es wäre ja auch sehr natürlich, wenn die Verschiebung des Gleichgewichts bei 80° viel rascher als bei Zimmertemperatur ginge. Dazu kommt, dass das Manganohydroxyd wahrscheinlich bei 80° weniger löslich ist als bei 18°. Man kann also annehmen, dass das Gleichgewicht in der Laccase von labiler Natur ist und dem löslichern Zustand des Manganohydroxydes entspricht, und die Inaktivierung auf eine Abscheidung des grössten Teiles des gelösten Mangans beruht. Doch sind dies nur Vermutungen, die auf ihren Beweis harren.

Über anomale Rotationsdispersion. II[1]).

Von

L. Tschugaeff und A. Ogorodnikoff.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 5. 10.)

Die von A. Cotton (1896) entdeckte Erscheinung der anomalen Rotationsdispersion[2]) gefärbter, natürlich aktiver Verbindungen, welche durch die grundlegenden Arbeiten dieses ausgezeichneten Forschers mit dem Dichroismus bei zirkularer Doppelbrechung in Zusammenhang gebracht worden ist, ist seitdem namentlich von experimenteller Seite verhältnismässig wenig weiter studiert worden. Von neuern Arbeiten auf diesem Gebiete sei hier besonders diejenige von H. Grossmann und A. Loeb[3]) erwähnt, in welcher diese bemerkenswerte Erscheinung an der Hand einiger neuen Beispiele verfolgt worden ist. Ohne auf die Ergebnisse dieser interessanten Untersuchung näher einzugehen, möchten wir nur bemerken, dass die eben genannten Forscher, ebenso wie Cotton und später M. Dowell[4]) mit recht kompliziert zusammengesetzten Lösungen gearbeitet haben, in welchen die Rolle aktiver, anomal dispergierender Körper meistens Gemische[5]) komplexer Verbindungen gewisser Schwermetalle (Kupfer, Kobalt, Chrom usw.) spielten.

In einer vor kurzem erschienenen vorläufigen Mitteilung hat der

---

[1]) Vgl. die erste vorläufige Mitteilung Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2244 (1909).

[2]) Ann. Chim. Phys. [7] **8**, 347 (1896).

[3]) Chem. Zentralbl. 1908, II, 1996; Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 93 (1910). Die Originalarbeit von Grossmann und Loeb ist mir leider erst während der Zusammenstellung dieser Abhandlung durch die Publikation in der Zeitschr. f. physik. Chemie zugänglich geworden.

[4]) The physic. Review **20**, 163 (1905). In der letzten Zeit sind ferner bemerkenswerte theoretische Erörterungen über das Wesen der anomalen Rotationsdispersion gefärbter Verbindungen von L. Natanson [Bul. de l'Acad. de Cracovie 764 (1908), **25**, (1909)] veröffentlicht worden.

[5]) Hierbei ist noch zu berücksichtigen, dass Verbindungen wie Weinsäure, Äpfelsäure u. dgl. auch an und für sich anomale Rotationsdispersion aufweisen können.

eine von uns[1]) zum ersten Male die Erscheinung der anomalen Rotationsdispersion gefärbter Substanzen bei gut definierten chemischen Verbindungen beschrieben, und zwar beim *l*-Menthyldixanthogenid, dem *l*-Bornyldixanthogenid und dem Thioanhydrid der *l*-Menthylxanthogensäure.

Im weitern Verfolg der diesbezüglichen Untersuchung haben wir eine Anzahl weiterer gefärbter aktiver Verbindungen auf ihr optisches Verhalten geprüft, indem wir uns zunächst auf das Studium gewisser Xanthogensäurederivate der drei optisch aktiven Terpenalkohole: Menthol, Borneol und Fenchol beschränkten.

Bei den folgenden Verbindungen konnten wir in der Tat einen anomalen Verlauf der Dispersionskurve feststellen.

A. Derivate der Xanthogensäuren $ROCSSH$[2]).

1. *l*-Mentholderivate[3]): Methylester $MOCS-SCH_3$.

2. *l*- u. *d*-Borneolderivate: Methylester Bor. $OCS-SCH_3$ (*), Äthylester Bor. $OCS-SC_2H_5$ (*), *n*-Propylester Bor. $OCSSC_3H_7(n)$.

3. *l*-Fenchylalkoholderivate: Thioanhydrid der *l*-Fenchylxanthogensäure (Fen. $OCS)_2S$.

B. Substituierte Thiourethane.

1. Monothioderivate: Die *l*-Menthylverbindung (*):

$$C_6H_5-CS-N\begin{cases}C_6H_5\\COOM\end{cases}.$$

[1]) L. Tschugaeff, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2244 (1909).

[2]) Hierbei bedeutet:

$M =$ Menthylrest: $CH_3-CH<(CH_2-CH_2)(CH_2-CH-)>CH-CH(CH_3)_2$ (Ring: CH (mit CH_3), CH_2, CH_2, CH, $CH-$, CH_2; am Ring $CH(CH_3)_2$)

Bor. = Bornylrest: Ring aus $CH_2-C(CH_3)-CH-$, Brücke $C<^{CH_3}_{CH_3}$, unten $CH_2-CH-CH_2$

Fen. = Fenchylrest: $H_2C-C(CH_3)-C(H)-$, Brücke CH_2, unten $H_2C-C(H)-C<^{CH_3}_{CH_3}$

[3]) Von den oben angeführten Verbindungen, welche von uns als anomal dispergierende erkannt worden sind, werden in dieser Abhandlung nur die mit dem Zeichen (*) versehenen näher berücksichtigt.

2. Dithioderivate[1]) (Derivate des *l*-Menthols, des *l*- und *d*-Borneols und des *l*-Fenchylalkohols):

$$C_6H_5CS{-}N\left\langle\begin{matrix} C_6H_5\,(^*) \\ CS{-}OM \end{matrix}\right. \qquad C_6H_5CS{-}N\left\langle\begin{matrix} C_6H_5\,(^*) \\ CS{-}O\,\text{Bor.} \end{matrix}\right.$$

$$C_6H_5CS{-}N\left\langle\begin{matrix} C_6H_5\,(^*) \\ CS.O\,\text{Fen.} \end{matrix}\right.$$

Wir haben uns vor allem die Aufgabe gestellt, an der Hand des vorliegenden Tatsachenmaterials den Verlauf der Rotationskurven mit demjenigen der Lichtabsorption zu vergleichen, um der Frage näher zu kommen, inwieweit wir von einem Parallelismus zwischen den beiderlei Kurven zu reden berechtigt sind. Die Lichtabsorption ist vorläufig nur im sichtbaren Spektralgebiet, und zwar mit Hilfe des König-Martensschen Spektralphotometers untersucht worden.

In den nachstehenden Tabellen ist nur ein Teil der von uns erhaltenen Resultate zusammengestellt. In ihnen bedeutet K die Absorptionskonstante, welche mit der Molekularkonzentration C_1 (Anzahl Grammmoleküle im Liter) durch die Gleichung $\frac{J}{J_0} = e^{-KC_1}$ verbunden ist. In dieser letztern bedeutet J_0 die Intensität des auf die Lösung fallenden Lichtes, J diejenige des durch eine 1 cm dicke Schicht der Lösung hindurchgegangenen, e die Basis der natürlichen Logarithmen. In den Tabellen sind statt der Werte C_1 die Gewichtskonzentrationen p (Anzahl Gramm der gelösten Substanz im Liter) angegeben $\left(C_1 = \frac{p}{M}, \text{in dem } M \text{ das Molekulargewicht der gelösten Substanz ist}\right)$. Ferner bedeutet: $[\alpha]_\lambda$ das nach der Formel $[\alpha]_\lambda = \frac{\alpha.100}{l.C}$ berechnete[2]) spezifische Drehungsvermögen, C die Anzahl Gramm Substanz in 100 ccm Lösung, l die Länge der Beobachtungsröhre in dem und λ die Wellenlänge des gebrauchten Lichtstrahles in $\mu\mu$. Temperatur der Messungen $= 20^0$. Als Lösungsmittel kam durchweg Toluol zur Anwendung[3]).

[1]) Diese von mir entdeckten Verbindungen [Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2270 (1902)] besitzen lebhafte orange- bis kirschrote Farbe und sind ursprünglich als Imidoxanthide bezeichnet worden. Über ihre Konstitution vgl. G. S. Jamiesson, Chem. Zentralbl. 1904, I, 1002.

[2]) In der ersten Mitteilung [Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2246 (1909)] fehlt in der betreffenden Formel infolge eines Schreibfehlers der Faktor 100.

[3]) Auf die eben zitierte erste Mitteilung sei in bezug auf die von uns benutzte Apparatur, bzw. Verfahren zur Ermittlung der in Frage kommenden Wellenlängen verwiesen.

In den Kurventabellen entsprechen überall die gestrichelten Kurven der Lichtabsorption, die gezogenen dem optischen Drehungsvermögen.

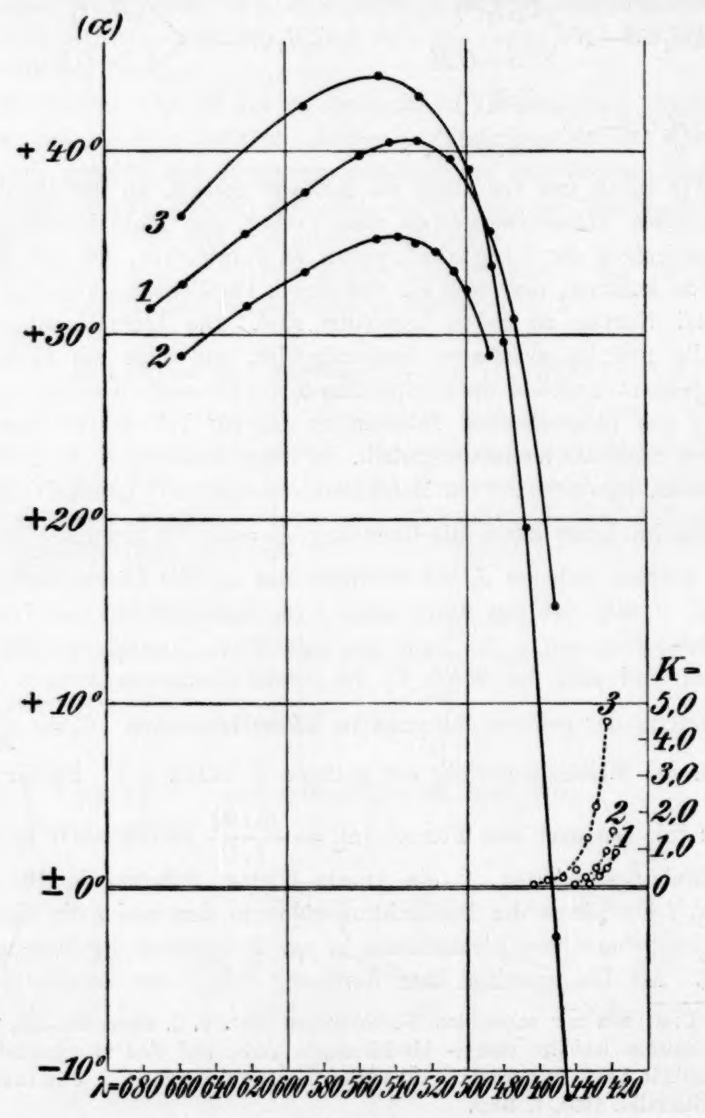


Fig. 1.

Die beiderlei Kurven für gleiche Substanzen sind mit gleichen Nummern bezeichnet.

en
en.

rn

Tabelle 1.

Methylester der *d*-Bornylxanthogensäure.

Bor. $OCS-SCH_3$.

Kurventabelle I, Kurve 1.

Rotation. $C = 5{\cdot}95$.

λ	675	657	622	589	559	542
$[\alpha]_\lambda$	+ 31·39°	+ 32·73	+ 35·45	+ 37·67	+ 39·78	+ 40·45
λ	527	508	500	486	472	451
$[\alpha]_\lambda$	+ 40·54°	+ 39·53	+ 38·52	+ 35·59	+ 30·75	+ 15·28

Absorption. $p = 98{\cdot}98$.

λ	440	434	428	423	419
K	0	0·07	0·26	0·41	0·94

Tabelle 2.

Äthylester der *d*-Bornylxanthogensäure.

Bor.—$OCS-S-C_2H_5$.

Kurventabelle I, Kurve 2.

Rotation. $C = 5{\cdot}881$.

λ	657	621	589	548	537
$[\alpha]_\lambda$	+ 28·8°	+ 31·6	+ 33·4	+ 35·1	+ 35·4
λ	527	516	506·5	498·5	486
$[\alpha]_\lambda$	+ 34·9°	+ 34·5	+ 33·5	+ 32·6	+ 28·9

Absorption. $p = 99{\cdot}24$.

λ	440	434	428	423	419
K	0	0·14	0·36	0·80	1·49

Tabelle 3.

l-Bornyldixanthogenid.

Bor.—$OCS-S-S-CS-O-$ Bor.

Kurventabelle I, Kurve 3.

Rotation. $C = 4{\cdot}154$.

λ	657	589	548	527	498
$[\alpha]_\lambda$	— 36·6°	— 42·4	— 44·1	— 43·8	— 39·0
λ	485·5	478	466	451	446
$[\alpha]_\lambda$	— 33·7°	— 29·6	— 19·5	+ 2·7	+ 11·3

Absorption. $p = 98{\cdot}83$.

λ	463	455	447	440	434	428	423
K	0	0·15	0·41	0·81	1·28	2·3	4·46

Tabelle 4.

Dithiourethan des Fenchylalkohols.

$$C_6H_5CS-N\begin{cases} C_6H_5 \\ CSO\text{—Fen.} \end{cases}$$

Kurventabelle II, Kurve 1.

Rotation. Von $\lambda = 696—634\ \mu\mu$ $C = 1{\cdot}416$. Von $\lambda = 622—478\ \mu\mu$ $C = 0{\cdot}1304$.

λ	696	687	663	642	634	622
$[\alpha]_\lambda$	+ 75°	+ 109	+ 225	+ 338	+ 436	+ 630
λ	603	590	582	578	573	566
$[\alpha]_\lambda$	+ 900°	+ 1050	+ 1040	+ 1000	+ 930	+ 770
λ	559	553	547	542	536	528
$[\alpha]_\lambda$	+ 560°	+ 290	+ 15	— 315	— 640	— 1590
λ	508	500	492	486	478	
$[\alpha]_\lambda$	— 2440°	— 2940	— 3160	— 3340	— 3530	

Absorption. $p = 1{\cdot}009$.

λ	604	583	563	546	530
K	43	142	228	323	374
λ	516	503	492	481	471
K	366	353	244	211	207
λ	463	455	447	440	434
K	228	284	416	654	947

Tabelle 5.

Dithiourethan des *d*-Borneols.

$$C_6H_5—CS—N\begin{cases} C_6H_5 \\ CS—O\text{—Bor.} \end{cases}$$

Kurventabelle II, Kurve 2.

Rotation. Von $\lambda = 683—603\ \mu\mu$ $C = 1{\cdot}816$. Von $\lambda = 590—478\ \mu\mu$ $C = 0{\cdot}1468$.

λ	683	661	640	630	621
$[\alpha]_\lambda$	+ 70°	+ 108	+ 163	+ 200	+ 250
λ	603	590	582	578	559
$[\alpha]_\lambda$	+ 350°	+ 400	+ 405	+ 408	+ 327
λ	547	536	528	492	478
$[\alpha]_\lambda$	+ 129°	— 82	— 279	— 1290	— 1500

Lichtabsorption. $p = 1{\cdot}005$.

λ	604	583	563	546	530
K	51	142	219	304	377
λ	516	503	492	481	471
K	367	350	315	253	242
λ	463	455	447	440	434
K	259	296	388	541	742

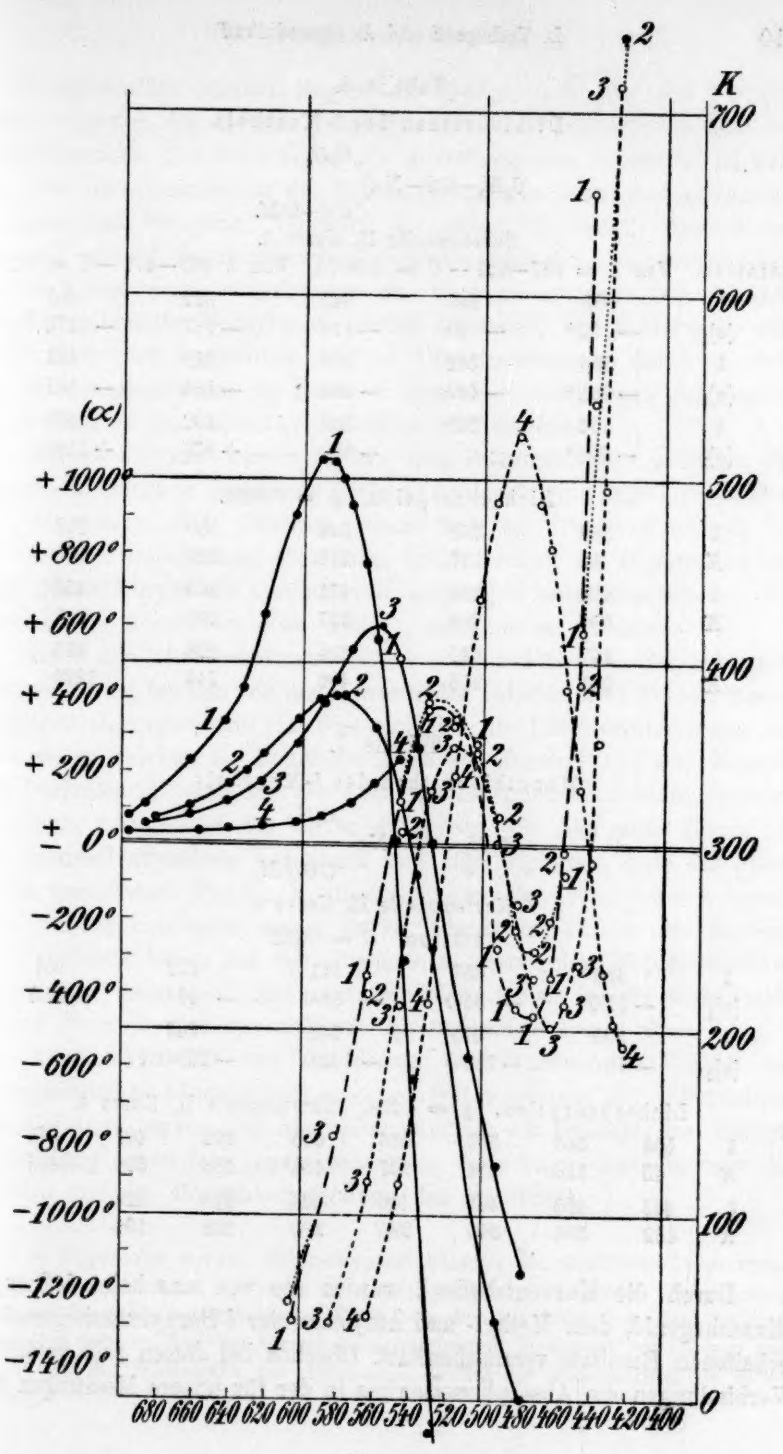

(α)
+1000°
+800°
+600°
+400°
+200°
± 0°
-200°
-400°
-600°
-800°
-1000°
-1200°
-1400°
K
700
600
500
400
300
200
100
0
680 660 640 620 600 580 560 540 520 500 480 460 440 420 400

Fig. 2.

Tabelle 6.

Dithiourethan des *l*-Menthols.

$$C_6H_5-CS-N\begin{cases}C_6H_5\\CS-OM.\end{cases}$$

Kurventabelle II, Kurve 3.

Rotation. Von λ = 687—622 — C = 0·98·76. Von λ 603—478 — C = 0·138.

λ	687	663	642	622	603
$[\alpha]_\lambda$	— 51°	— 80	— 116	— 167	— 272
λ	590	582	573	559	547
$[\alpha]_\lambda$	— 388°	— 449	— 536	— 594	— 507
λ	536	528	508	492	478
$[\alpha]_\lambda$	— 260°	± 0	+ 580	+ 870	+ 1160

Lichtabsorption. p = 0·9988.

λ	583	563	546	530	516
K	41	117	213	329	353
λ	492	481	471	463	455
K	300	268	227	200	213
λ	447	440	434	428	423
K	235	355	492	714	1229

Tabelle 7.

Monothiourethan des *l*-Menthols.

$$C_6H_5-CS-N\begin{cases}C_6H_5\\COOM\end{cases}.$$

Kurventabelle II, Kurve 4.

Rotation. C = 0·131.

λ	696	657	641	622	603
$[\alpha]_\lambda$	— 31·0	— 35·0	— 39·0	— 47·0	— 57·0
λ	590	573	560	547	
$[\alpha]_\lambda$	— 78·0	— 110·0	— 162·0	— 230·0 (?)	

Lichtabsorption. p = 1·254. Kurventabelle II, Kurve 4.

λ	563	546	530	516	503	492	481	471
K	45	116	214	337	434	486	523	486
λ	463	455	447	440	434	428	423	
K	462	386	330	290	230	202	191	

Durch die Kurventabelle I werden die von uns beim *l*-Bornyldixanthogenid, dem Methyl- und Äthylester der *l*-Bornylxanthogensäure erhaltenen Resultate veranschaulicht. Obschon bei diesen gelb gefärbten Verbindungen die Absorptionsmaxima in der für unsere Messungen un-

erreichbaren (ultravioletten) Region des Spektrums liegen, tritt dennoch beim Vergleich der kleinen Abschnitte der Absorptionskurven mit den entsprechenden Rotationskurven ein unverkennbarer Parallelismus hervor. Die Rotationsmaxima der beiden Homologen fallen fast genau zusammen, und überhaupt verlaufen die beiden (1 und 2) Kurven annähernd parallel. Dementsprechend weichen auch die Absorptionskurven 1 und 2 nur wenig voneinander ab. Dagegen erstreckt sich das Absorptionsgebiet des Bornylxanthogenids (Kurve 3) viel weiter nach dem roten Ende des Spektrums, und in Übereinstimmung damit ist auch das Rotationsmaximum der Kurve **3** gegenüber demjenigen der beiden Ester stark in der Richtung violett → rot verschoben.

Ferner sei noch hervorgehoben, dass in sämtlichen drei Fällen die Rotationsmaxima in derjenigen (grünen) Spektralregion liegen, in welcher die Absorption noch praktisch gleich Null ist. Die Wellenlänge, für welche Drehungsrichtung stattfindet, scheint (nach der allgemeinen Gestalt der 3 Kurven zu urteilen) mit derjenigen zusammenzufallen, bei welcher die Absorption eben anfängt, merklich zu werden.

Ganz ähnliche Verhältnisse lassen sich, und zwar in viel übersichtlicherer Weise, bei den von uns untersuchten substituierten Thiourethanen verfolgen (Kurventabelle II). Was zunächst die Dithioverbindungen anbelangt, so weichen die Rotationskurven des Fenchyl- (1) und Bornyl- (2) Derivates in bezug auf die Lage des Maximums nur wenig voneinander ab, dagegen ist das Maximum ebenso wie die ganze Kurve (3) der Mentholverbindung bedeutend nach dem violetten Ende des Spektrums verschoben. Für die Mentholverbindung der Monothioreihe konnte das Drehungsmaximum wegen starker Absorption[1]) nicht erreicht werden, dennoch ist es aus der allgemeinen Gestalt der Dispersionskurve unmittelbar ersichtlich, dass es noch viel weiter als für die vorstehende Kurve (3) nach dem kurzwelligen Spektralgebiete liegen muss.

Vergleichen wir nun mit diesen Verhältnissen den Verlauf der entsprechendeu Absorptionskurven, so tritt wiederum ein vollständiger Parallelismus hervor. Die Absorptionsmaxima der Fenchyl- und Bornylverbindung fallen fast genau zusammen, dann folgen nacheinander die Dithio- und die Monothioverbindung des Menthols.

---

[1]) Wegen der starken Lichtabsorption konnten die sämtlichen Thiourethane nur in sehr verdünnten Lösungen untersucht werden, was natürlich die Genauigkeit der Resultate beeinträchtigt. Wir haben dennoch durch besondere Versuche feststellen können, dass der Genauigkeitsgrad unserer Messungen vollkommen ausreicht, um die Wiedergabe der allgemeinen Gestalt der Dispersionskurven zu erlauben.

Weitere Versuche sollen entscheiden, ob ähnliche Verhältnisse auch in andern Fällen, in welchen anomale Rotationsdispersion gefärbter Verbindungen auftritt, verliegen.

Die in dieser Abhandlung mitgeteilten Absorptionsmessungen konnten leider in meinem Laboratorium nicht ausgeführt werden, da uns zur Zeit der Untersuchung kein geeignetes Spektrometer zur Verfügung stand. Durch die ausserordentliche Liebenswürdigkeit des Herrn Privatdozent Dr. P. Lazareff konnte aber mein Mitarbeiter Herr Student Ogorodnikoff die betreffenden Messungen in dem physikalischen Institut der Universität Moskau ausführen. Für die bei dieser Gelegenheit von Herrn Dr. Lazareff erwiesene liebenswürdige Unterstützung bzw. Anleitung sage ich dem verehrten Kollegen meinen aufrichtigsten Dank.

Über einen neuen Beweis für die körperliche Existenz der Moleküle.

Vierte Mitteilung.

Von

The Svedberg und Nils Pihlblad.

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 6. 10.)

In den frühern Mitteilungen hat der eine von uns durch kolorimetrische Messungen gezeigt, dass die Farbstärke verschiedener kolloiden Lösungen bei abnehmender Teilchengrösse sich den Werten für molekulardisperse Systeme nähert[1]). Im Herbst 1909 begann derselbe durch Ausführung einer Reihe von spektrophotometrischen Versuchen eine Weiterführung dieser Untersuchungen und teilte auch einige der dabei erhaltenen Resultate mit[2]).

Der vorliegende Aufsatz enthält erstens eine vollständige Mitteilung über diese letztern Versuche, zweitens einen Bericht über eine neue Reihe von spektrophotometrischen Messungen, die während der Zeit März—Mai dieses Jahres von Svedberg und Pihlblad gemeinschaftlich ausgeführt worden sind.

*

Die eigentümlichen optischen Eigenschaften der kolloiden Lösungen haben viele Forscher zu experimentellen oder theoretischen Untersuchungen über deren Absorptionsspektra angeregt. Unter denen, die sich mit diesem Studium beschäftigt haben, sind zu nennen: Ehrenhaft[3]), Maxwell-Garnett[4]), E. Müller[5]), Mie[6]), Strubing[7]), Gans und Happel[8]). Alle die genannten Forscher haben sich mit dem Auf-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 624—633; **66**, 752—758; **67**, 249—256 (1909).

[2]) Zeitschr. f. Chemie und Ind. d. Kolloide **5**, 318—325 (1909).

[3]) Wiener Sitzungsber. [IIa] **112**, 181 (1903); Ann. d. Phys. [4] **11**, 489 (1903).

[4]) Philos. Trans. **203**, 385 (1904); **205**, 237 (1906).

[5]) Ann. d. Phys. [4] **24**, 1 (1907).

[6]) Koll.-Zeitschr. **2**, 129 (1907); Ann. d. Phys. [4] **25**, 377 (1908).

[7]) Dissertation Greifswald 1907; Ann. d. Phys. [4] **26**, 329 (1908); vgl. auch Wo. Ostwald, Grundriss d. Kolloidchemie, Dresden 1909, S. 222.

[8]) Ann. d. Phys. [4] **29**, 277 (1909).

finden einer Beziehung zwischen der Teilchengrösse einerseits und der Lage und Grösse des Absorptionsmaximums anderseits beschäftigt. Aus den erhaltenen Resultaten geht deutlich hervor, dass das Absorptionsspektrum einer kolloiden Lösung nicht durch Natur und Dispersitätsgrad der dispersen Phase eindeutig bestimmt ist. So können z. B. Goldhydrosole von gleicher Teilchengrösse ganz verschiedene Absorptionsspektren besitzen. Das Suchen nach Beziehungen zwischen Absorption und Teilchengrösse ist deshalb unter den Kolloidchemikern immer mehr in Misskredit geraten. Wohl hat man in einzelnen Punkten derartige Beziehungen gefunden, es liessen sich aber immer bedeutende Ausnahmen finden. Dies dürfte, wie man in der letzten Zeit mehrmals betont hat, darauf beruhen, dass die optischen Eigenschaften kolloider Lösungen nicht nur von Material und Dispersitätsgrad der dispersen Phase wesentlich abhängig sind, sondern auch von Gestalt und Oberflächenbeschaffenheit der Teilchen[1]). Solange man diese letzten Faktoren nicht messend verfolgen kann, ist also die notwendige Bedingung für das Auffinden einer allgemeinen Beziehung zwischen Absorption und Teilchengrösse, dass diese Faktoren konstant gehalten werden. Es ist nun a priori wahrscheinlich, dass eine Reihe von kolloiden Lösungen, die derart hergestellt wurden, dass ein Faktor, der auf die Teilchengrösse Einfluss ausübt, variiert wird, während die übrigen Darstellungsbedingungen für sämtliche Glieder der Reihe gleich bleiben, dieser Bedingung Genüge leistet. Diese Vermutung ist auch von den Versuchen insofern auf das beste bestätigt worden, dass wir bei Innehalten dieser Regel bestimmte Beziehungen zwischen Teilchengrösse und Absorption erhalten haben.

Bei den nachstehenden Versuchen diente als Messinstrument für die ersten Reihen (1909) ein Vierordtsches Spektrophotometer mit symmetrischem Doppelspalt von Krüss-Hamburg, für die letztern (1910) ein König-Martenssches Spektrophotometer von Schmidt & Haensch-Berlin. Die Genauigkeit der erhaltenen Zahlenwerte ist deshalb bei den Versuchen von 1910 viel grösser als bei denen von 1909. Dazu kommt noch, dass bei den erstern eine Lichtquelle mit kontinuierlichem Spektrum, bei den letztern dagegen homogenes Licht verwendet wurde.

Für die Beleuchtung des Spaltes des Vierordtschen Spektrophotometers diente eine Nernstlampe (200 Normalkerzen), von welcher Licht erstens direkt durch die zu untersuchende Lösung ging, zweitens indirekt mit Hilfe von zwei Silberspiegeln auf den Vergleichsspalt geworfen wurde. Die Absorptionskoeffizienten wurden nach den unten

[1]) Wo. Ostwald, Grundriss d. Kolloidchemie, S. 222 u. f.

angegebenen Formeln (1) und (2) berechnet. Lichtquelle für das König-Martenssche Spektrophotometer war eine Quarzglasquecksilberbogenlampe von Heraeus-Hanau, die bei 220 Volt 1·4 Amp. brannte. Gemessen wurden dabei die Absorptionskoeffizienten für sieben Linien des Quecksilberspektrums, nämlich:

λ = 404·7	λ = 577—579
435·9	622
491·6	690
546·1	

Bei der praktischen Ausführung der mit diesem Instrument ausgeführten Messungen und bei der rechnerischen Behandlung der Ablesungen haben wir genau nach dem von Martens und Grünbaum[1]) gegebenen Schema gearbeitet und können uns deshalb bezüglich der Einzelheiten damit begnügen, auf die fragliche Abhandlung hinzuweisen. Im allgemeinen haben wir bei den zwei verschiedenen Lagen der Absorptionsröhren auf den vier Winkeln je dreimal eingestellt, so dass jeder Absorptionskoeffizient als Resultat von 24 Einstellungen gewonnen ist. Die Schichtdicke war immer = 5·0 cm.

In den Tabellen ist:

λ = die Wellenlänge in $\mu\mu$,
s_1 = die Breite des Eintrittsspaltes des durch Absorption geschwächten Lichtes in mm,
s_2 = die Breite des Eintrittsspaltes des Vergleichslichtes in mm,
J_0 = die Intensität des Lichtes vor dem Gang durch die absorbierende Schicht,
J = die Intensität des Lichtes nach dem Gang durch die absorbierende Schicht $= c\,.\,s_2$,
J_1 = die Intensität des Vergleichslichtes $= c\,.\,s_1$,
d = die Schichtdicke in cm,
f = das Verhältnis zwischen den Intensitäten des aus der mit Wasser gefüllten Küvette austretenden Lichtes J_0 und des Vergleichslichtes J_1,

$$\therefore\quad f = \frac{J_0}{J_1} = \frac{J_0}{c\,.\,s_1} \quad \therefore\quad J_0 = c\,.\,f\,.\,s_1,$$

$$k = \frac{1}{d \log e} \log \frac{J_0}{J} = \frac{1}{d \log e} \log \frac{f s_1}{s_2}, \tag{1}$$

$$k_m = \frac{k}{\text{Mol} / \text{Liter}}, \tag{2}$$

---

[1]) Ann. d. Phys. (4) **12**, 984 (1903).

Gold.

Versuchsreihe A.

Reduktionsgemisch $= HAuCl_4 + 10 K_2CO_3$.
Reduktionsmittel $= N_2H_4 . 2HCl$ (Methode von Gutbier).

Variiert wurde die Konzentration des Goldes bei Ausführung der Reduktion. Wie in der ersten Mitteilung gezeigt wurde, entsteht in dieser Weise Goldhydrosol mit verschiedenen Teilchengrössen, und zwar so, dass dieselbe mit abnehmender Konzentration abnimmt.

Als Messinstrument diente das Vierordtsche Spektrophotometer. Sämtliche Messungen wurden ein paar Minuten nach Zusatz des Reduktionsmittels ausgeführt.

Es bedeuten:

c_1 die Konzentration des Goldes bei Ausführung der Reduktion in Mol/Liter,
c_2 die Konzentration des Goldes bei Ausführung der Absorptionsmessung in Mol/Liter,
s_0 die Breite des Okularspaltes in mm.

1.	λ	s_1	s_2	k	k_m
$c_1 = 5.10^{-3}$					
$c_2 = 1.10^{-3}$	715	50	10	0·839	839
$d = 2·55$	676	100	14·5	0·965	965
$f = 1·7$	647	100	13·5	0·994	994
$s_0 = 0·40$	624	100	13·0	1·08	1080
	596	100	13·3	1·00	1000
	573	100	14·5	0·963	963
	547	100	15·5	0·941	941
	524	100	18·5	0·871	874
	489	50	17·0	0·701	701
	462	50	14·5	0·633	633
	434	50	9·5	0·577	577

2.	λ	s_2	k	k_m
$c_1 = 1.10^{-3}$				
$c_2 = 2.10^{-4}$	715	30	0·680	3400
$d = 2·55$	676	25	0·746	3730
$f = 1·7$	647	18	0·873	4365
$s_0 = 0·40$	624	14·3	0·973	4865
$s_1 = 100$	596	13·5	0·994	4970
	573	12	1·055	5275
	547	15	0·953	4765
	524	17	0·904	4520
	500	19·5	0·850	4250
	480	31	0·667	3335
	462	33	0·643	3215
	442	32	0·656	3280

3.

	λ	s_2	k	k_m
$c_1 = 5.10^{-4}$	715	20	0·544	5440
$c_2 = 1.10^{-4}$	676	16	0·632	6320
$d = 2·55$	647	12·5	0·728	7280
$f = 1·6$	624	9	0·856	8560
$s_0 = 0·30$	596	8	0·904	9040
$s_1 = 50$	573	7	0·955	9550
	547	9	0·856	8560
	524	11·5	0·761	7610
	500	16	0·631	6310
	480	19	0·564	5640
	462	21	0·525	5250
	442	23	0·487	4870

4.

$c_1 = 5.10^{-4}$
$c_2 = 1.10^{-4}$
$d = 2·55$
$f = 1·7$
$s_0 = 0·40$

$\lambda_{max.}$	$k_{max.}$	$(k_m)_{max.}$
573	0·926	9260

5.

$c_1 = 1.10^{-4}$
$c_2 = 1.10^{-4}$
$d = 2·55$
$f = 1·4$
$s_0 = 0·30$

$\lambda_{max.}$	$k_{max.}$	$(k_m)_{max.}$
573	0·999	9990

6.

	λ	s_2	k	k_m
$c_1 = 1.10^{-5}$	596	10	0·0597	5970
$c_2 = 1.10^{-5}$	573	9	0·0633	6330
$d = 30$	547	6	0·0768	7680
$f = 1·2$	524	9	0·0633	6330
$s_0 = 0·30$	500	11	0·0565	5650
$s_1 = 50$	480	13	0·0510	5100

7.

$c_1 = 5.10^{-6}$
$c_2 = 5.10^{-6}$
$d = 50$
$f = 0·5$
$s_0 = 0·30$

$\lambda_{max.}$	$k_{max.}$	$(k_m)_{max.}$
539	0·0367	7340

8.

$c_1 = 1.10^{-6}$
$c_2 = 1.10^{-6}$
$d = 201·6$ $\lambda_{max.} = 535$
$f = 1·0$
$s_0 = 0·30$

Die maximalen k_m und die zugehörigen Wellenlängen der Versuchsreihe A sind in beistehender Tabelle zusammengestellt.

Nr.	c_1	$\lambda_{max.}$	$(k_m)_{max.}$
1	$5·10^{-3}$	624	1080
2	$1·10^{-3}$	584	5280
3	$5·10^{-4}$	573	9550

Nr.	c_1	$\lambda_{max.}$	$(k_m)_{max.}$
4	$5 \cdot 10^{-4}$	573	9260
5	$1 \cdot 10^{-4}$	573	9990
6	$1 \cdot 10^{-5}$	547	7680
7	$5 \cdot 10^{-6}$	539	7340
8	$1 \cdot 10^{-6}$	535	—

Daraus ist deutlich zu ersehen, wie $(\lambda)_{max.}$ mit abnehmendem c_1, d. h. mit abnehmender Teilchengrösse, sich verkleinert, während $(k_m)_{max.}$ zuerst zunimmt, ein Maximum erreicht und dann abnimmt.

In Fig. 1 sind die gemessenen Absorptionskurven eingezeichnet.

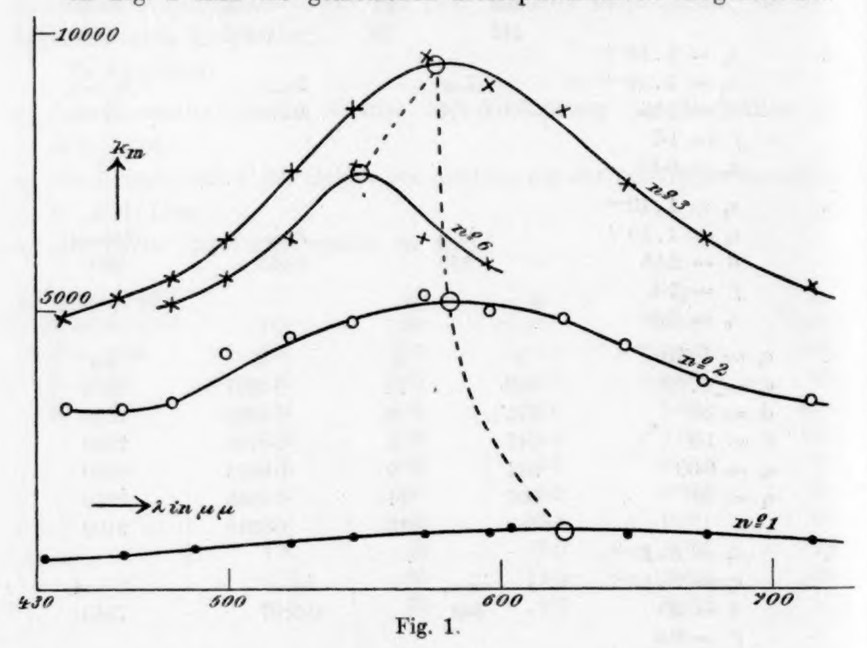


Fig. 1.

Versuchsreihe B.

Reduktionsgemisch $= HAuCl_4 + 10\,K_2CO_3$.
Reduktionsmittel $=$ einige Tropfen ätherischer Phosphorlösung (Methode von Zsigmondy).

Variiert wurde die Konzentration des Goldes bei Ausführung der Reduktion. Als Messinstrument diente das Vierordtsche Spektrophotometer.

Sämtliche Messungen wurden 24 Stunden nach Zusatz des Reduktionsmittels ausgeführt.

		λ	s_2	k	k_m
1.	$c_1 = 1 \cdot 10^{-3}$				
	$c_2 = 2 \cdot 10^{-4}$	715	50	0·1063	531
	$d = 2·55$	676	50	0·1063	531
	$f = 0·75$	647	50	0·1063	531
	$s_0 = 0·30$	596	22	0·482	2410
	$s_1 = 100$	573	17	0·583	2920
		547	9	0·833	4170
		524	5	1·063	5320
		517	4	1·145	5730
		511	4·5	1·095	5480
		505	6	0·991	4960
		500	6·5	0·960	4800
		480	9	0·833	4170
		462	11	0·754	3770
		442	12	0·713	3570

		$\lambda_{max.}$	$k_{max.}$	$(k_m)_{max.}$
2.	$c_1 = 5 \cdot 10^{-4}$			
	$c_2 = 1 \cdot 10^{-4}$	517	0·605	6050
	$d = 2·55$			
	$f = 0·75$			
	$s_0 = 0·30$			

		λ	s_2	k	k_m
3.	$c_1 = 1 \cdot 10^{-4}$				
	$c_2 = 1 \cdot 10^{-4}$	715	36	0·0955	960
	$d = 5·4$	676	35	0·1004	1000
	$f = 0·60$	647	33	0·113	1130
	$s_0 = 0·30$	624	26	0·156	1560
	$s_1 = 100$	596	20	0·204	2040
		573	13	0·285	2850
		547	10	0·333	3330
		524	8	0·375	3750
		511	8	0·375	3750
		500	7·5	0·387	3870
		489	8·5	0·364	3640
		480	9·5	0·339	3390
		462	12·5	0·292	2920
		442	15	0·258	2580

		λ	s_2	k	k_m
4.	$c_1 = 5 \cdot 10^{-5}$				
	$c_2 = 5 \cdot 10^{-5}$	715	45	0·0606	1210
	$d = 20$	676	40	0·0702	1400
	$f = 1·5$	647	29	0·0822	1640
	$s_0 = 0·30$	624	23	0·1148	2300
	$s_1 = 100$	596	13·5	0·1205	2410
		573	9	0·141	2820
		547	6·5	0·1572	3140
		524	4·0	0·1815	3630
		511	4·0	0·1815	3630
		500	3·8	0·184	3680

λ	s_2	k	k_m
489	4·4	0·177	3540
480	4·5	0·176	3520
462	5·0	0·171	3420

5. $c_1 = 1·10^{-5}$
$c_2 = 1·10^{-5}$
$d = 50$ $\lambda_{max.} = 489$
$f = 5·0$
$s_0 = 0·30$

6. $c_1 = 5·10^{-6}$
$c_2 = 5.10^{-6}$
$d = 50$ $\lambda_{max.} = 480$
$f = 5·0$
$s_0 = 0·30$

Die maximalen k_m und die zugehörigen Wellenlängen der Versuchsreihe B sind in beistehender Tabelle zusammengestellt.

Nr.	c_1	$\lambda_{max.}$	$(k_m)_{max.}$
1	$1·10^{-3}$	517	5730
2	$5·10^{-4}$	517	6050
3	$1·10^{-4}$	508	3870
4	$5·10^{-5}$	503	3680
5	$1·10^{-5}$	489	—
6	$5·10^{-6}$	480	—

Auch hier verkleinert sich $\lambda_{max.}$ mit abnehmendem c_1, d. h. mit abnehmender Teilchengrösse, auch $(k_m)_{max.}$ nimmt kontinuierlich ab.

Fig. 2 enthält die gemessenen Absorptionskurven.

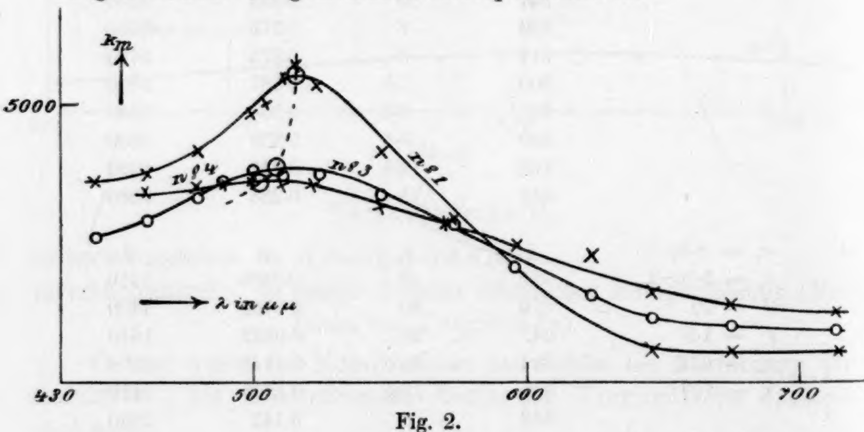


Fig. 2.

In den obigen Reihen A und B ist die Teilchengrösse dadurch variiert worden, dass die Reduktion des Goldes bei verschiedenen Konzentrationen des $HAuCl_4$ vorgenommen wurde. Unter Voraus-

setzung der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes sind dann die Versuche auf $k_m = \frac{k}{\text{Mol.}/\text{Liter}}$ reduziert worden. Es erschien uns aber wünschenswert, von dieser Voraussetzung frei zu werden. In den folgenden Versuchsreihen *C*, *D*, *E*, *F* und *G* haben wir deshalb stets $HAuCl_4$ bei einer und derselben Konzentration reduziert und auch gemessen. Um Lösungen von verschiedener Teilchengrösse zu erhalten, haben wir verschiedene Mittel benutzt.

Für die Reihen *C*, *D*, *E*, *F*, und *G* ist folgendes gemeinsam:

Reduziert wurde $HAuCl_4$ in der Konzentration $c_1 = 1 \cdot 10^{-4}$ Mol./Liter bei Zimmertemperatur durch Zusatz von $N_2H_4 . 2HCl$ bis zur Konzentration $1 \cdot 10^{-3}$ Mol./Liter (Methode von Gutbier).

$$c_2 = c_1 = 1 \cdot 10^{-4}.$$

Als Messinstrument diente das König-Martenssche Spektrophotometer. Alle Absorptionsmessungen dieser Reihen sind, wie schon oben gesagt wurde, mit homogenem Lichte gemacht und besitzen folglich eine ziemlich grosse Genauigkeit.

Auch in diesen Reihen ist $k = \frac{1}{d \log e} \log \frac{J_0}{J}$ und $k_m = \frac{k}{\text{Mol.}/\text{Liter.}}$

Für jede untersuchte Lösung wurde die Anzahl Teilchen pro $384\,\mu^3$ durch Auszählen in dem Siedentopf-Zsigmondyschem Ultramikroskop unter Benutzung von Bogenlichtbeleuchtung bestimmt. Die angegebenen Zahlen stellen Mittelwerte von 20 bis 50 Einzelwerten dar.

Versuchsreihe C.

Die Teilchengrösse wurde dadurch variiert, dass wir vor Ausführung der Reduktion verschiedene Mengen von K_2CO_3 zusetzten.

Nr. des Versuchs	Gehalt an K_2CO_3 i. Mol pro Liter	Anzahl der Teilchen in $384\,\mu^3$	Anmerkung	*k* für						
				$\lambda = 404.7$	$\lambda = 435.9$	$\lambda = 491.6$	$\lambda = 546.1$	$\lambda = 577-579$	$\lambda = 622$	$\lambda = 690$
1	0	1·0	—	0·318	0·321	0·301	0·434	0·494	0·575	0·546
22	3.10^{-4}	1·2	—	0·343	0·311	0·302	0·437	0·517	0·569	0·539
23	4.10^{-4}	5·6	—	0·412	0·404	0·407	0·601	0·801	0·879	0·623
2	5.10^{-4}	10·2	—	0·609	0·566	0·604	1·156	1·139	0·541	0·195
24	1.10^{-3}	11·5	Die Teilchen waren von sehr verschiedener Grösse	0·592	0·541	0·565	0·852	0·862	0·686	0·455

Versuchsreihe D.

Die Teilchengrösse wurde in ähnlicher Weise durch Zusatz von *KOH* variiert.

Nr. des Versuchs	Gehalt an $NaOH$ i. Mol pro Liter	Anzahl der Teilchen in 384 μ^3	Anmerkung	k für						
				λ = 404·7	λ = 435·9	λ = 491·6	λ = 546·1	λ = 577—579	λ = 622	λ = 690
1	0	1·0	—	0·318	0·321	0·301	0·434	0·494	0·575	0·546
16	1.10^{-4}	1·2	—	0·366	0·334	0·324	0·463	0·573	0·553	0·394
20	$1·5.10^{-4}$	4·8	—	0·527	0·481	0·472	0·840	1·056	0·809	0·415
12	2.10^{-4}	6·8	—	0·498	0·463	0·458	0·756	0·954	0·791	0·519

Versuchsreihe E.

Die Teilchengrösse wurde dadurch variiert, dass die $HAuCl_4$-Lösung vor Ausführung der Reduktion während verschieden langer Zeit mit ultraviolettem Licht beleuchtet wurde [1]). Als Quelle für das ultraviolette Licht diente die Heraeussche Quarzglasquecksilberlampe. Die Belichtung wurde in einer kleinen Porzellanschale 50 mm von der Mittellinie des Leuchtrohres ausgeführt.

Nr. des Versuchs	Belichtungszeit in Sek.	Anzahl der Teilchen in 384 μ^3	Anmerkung	k für						
				λ = 404·7	λ = 435·9	λ = 491·6	λ = 546·1	λ = 577—579	λ = 622	λ = 690
26	5	1·2	—	0·448	0·404	0·391	0·614	0·748	0·741	0·494
27	10	1·4	—	0·383	0·385	0·363	0·598	0·766	0·798	0·534
30	20	—	—	—	0·426	—	0·674	0·942	0·828	—
27 A	30	4·3	—	0·474	0·453	0·453	0·789	0·990	0·844	0·504
28	60	5·3	—	0·499	0·478	0·467	0·807	0·968	0·769	0·499

Versuchsreihe F.

Die Teilchengrösse wurde dadurch variiert, dass wir die Reduktion in verschieden starken Gelatinelösungen ausführten.

Nr. des Versuchs	Gehalt von Gelatine in Prozenten	Anzahl der Teilchen in 384 μ^3	Anmerkung	k für						
				λ = 404·7	λ = 435·9	λ = 491·6	λ = 546·1	λ = 577—579	λ = 622	λ = 690
1	0	1·0	—	0·318	0·321	0·301	0·434	0·494	0·575	0·546
38	5.10^{-4}	3·0	—	0·401	0·403	0·405	0·569	0·601	0·552	0·439
34	1.10^{-3}	3·9	—	0·417	0·429	0·467	0·673	0·694	0·579	0·406
33	2.10^{-3}	7·2	—	0·598	0·566	0·584	0·934	0·952	0·732	0·436
39	5.10^{-3}	8·4	—	0·583	0·543	0·566	0·898	0·881	0·648	0·403
42	$7·5.10^{-3}$	8·0	—	0·660	0·607	0·639	1·033	1·007	0·717	0·453

[1]) The Svedberg, Koll.-Zeitschr. 6, 238 (1910).

Versuchsreihe G.

Die Teilchengrösse wurde so wie in F, durch Zusatz verschiedener Gelatinemengen variiert. Vor Ausführung der Reduktion (aber nach Zusatz der Gelatine) wurde jede $HAuCl_4$-Lösung in einer Entfernung von 50 mm unter der Quecksilberlampe während 10 Sekunden belichtet.

Nr. des Versuchs	Gehalt von Gelatine in Prozenten	Anzahl der Teilchen in 384 μ^3	Anmerkung	*k* für						
				λ = 404·7	λ = 435·9	λ = 491·6	λ = 546·1	λ = 577—579	λ = 622	λ = 690
27	0	1·4	—	0·383	0·385	0·363	0·598	0·766	0·798	0·534
48	5.10⁻⁴	9·4	—	0·606	0·579	0·628	1·002	0·967	0·643	0·306
53	1.10⁻³	—	—	—	0·614	0·716	1·101	1·003	0·584	0·172
49	5.10⁻³	Nicht bestimmbar	—	0·577	0·543	0·656	0·970	0·813	0·352	0·097
50	5.10⁻²	„	—	—	0·508	0·607	0·877	0·698	0·352	0·102
52	5.10⁻¹	„	—	—	0·373	0·527	0·720	0·485	0·189	—

In den beistehenden Figg. 3, 4, 5, 6 und 7 sind die Absorptionskurven für die Reihen C, D, E, F und G gezeichnet. Die aus den Bestimmungen in A und B gezogenen Schlüsse werden durch den Verlauf dieser Kurvenscharen, besonders durch den der Scharen in Fig. 6 und 7 auf das beste bestätigt. Sie zeigen, dass, wenn eine gegebene Menge Gold in einem bestimmten Volumen Wasser verteilt wird, die

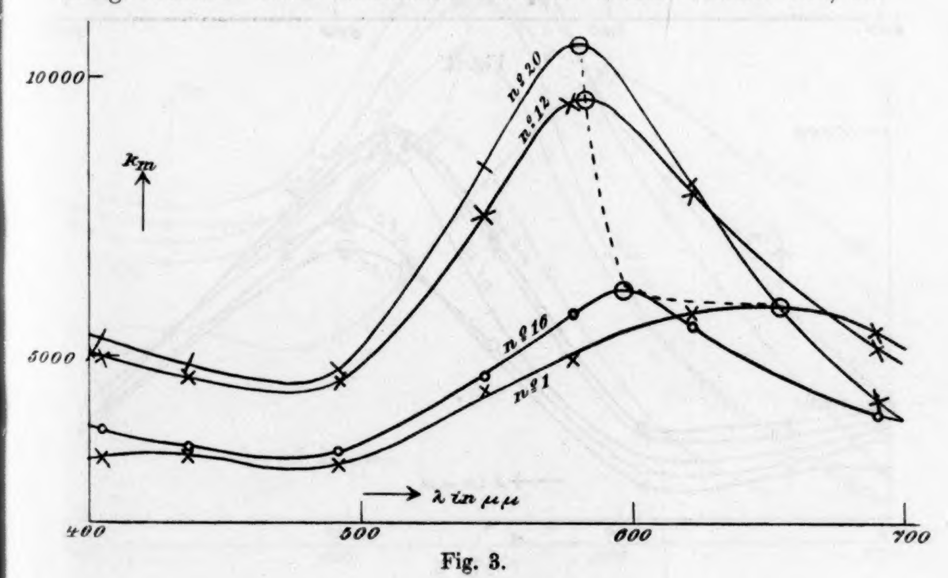


Fig. 3.

Grösse des Absorptionsmaximums mit steigender Zerteilung zuerst steigt, ein Maximum erreicht und dann wieder abfällt, während die zugehörigen Wellenlängen ($\lambda_{max.}$) sich immer verkleinern.

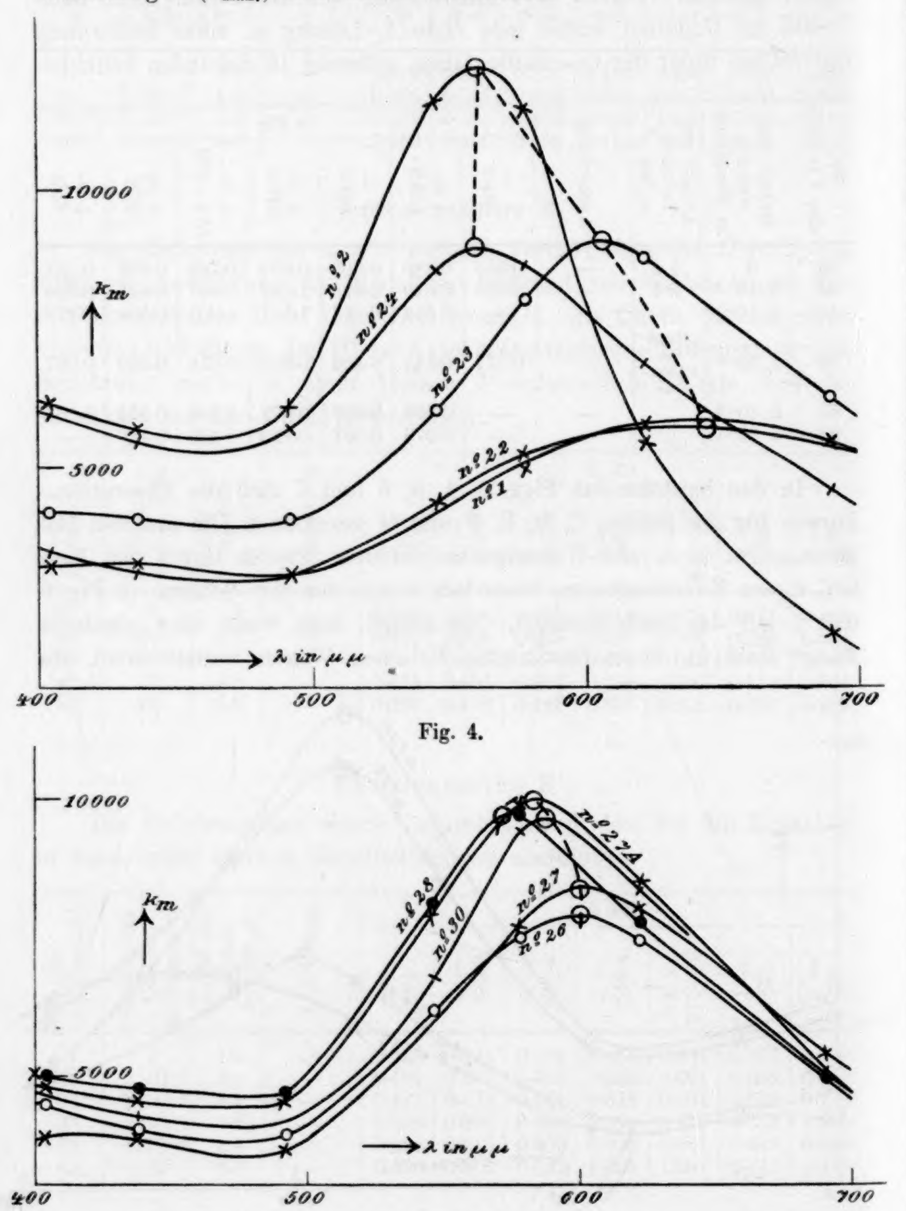


Fig. 4.

Fig. 5.

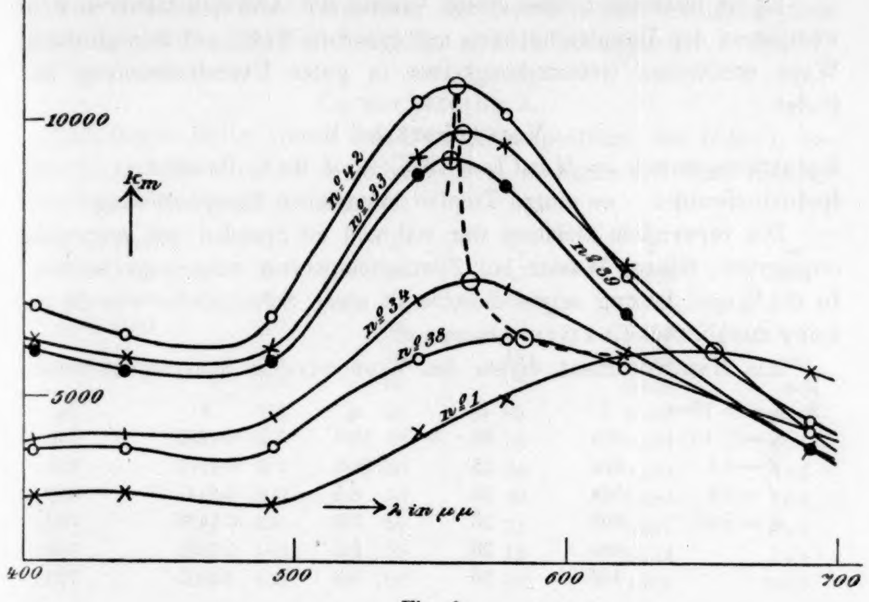

10000
5000
km
n° 42
n° 33
n° 39
n° 34
n° 38
n° 1
λ in μμ
400
500
600
700

Fig. 6.

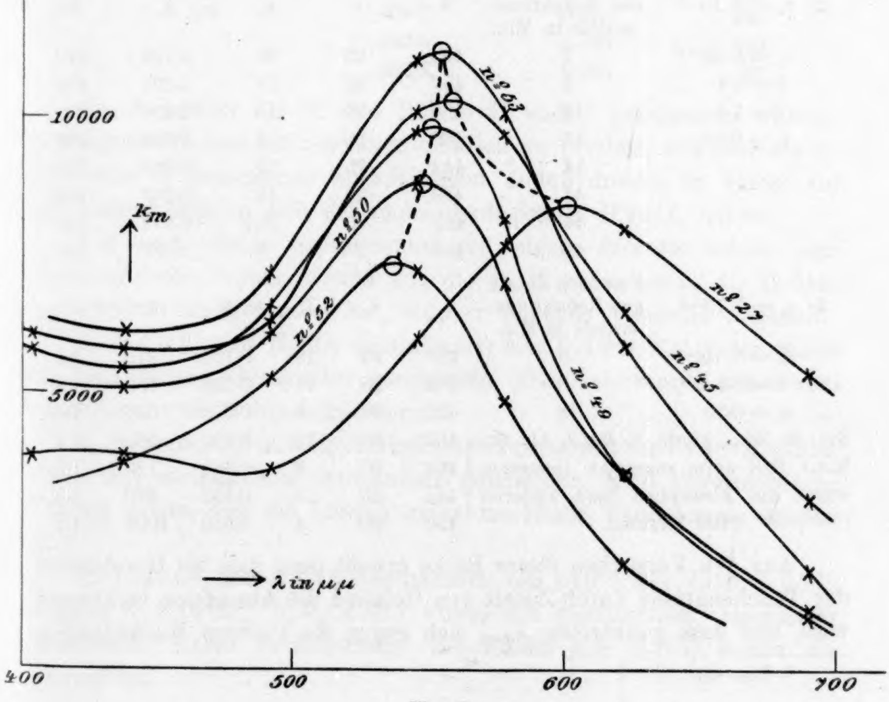

10000
5000
km
n° 63
n° 50
n° 52
n° 27
n° 45
n° 49
λ in μμ
400
500
600
700

Fig. 7.

Es ist interessant, dass dieser Verlauf der Absorptionskurven sich wenigstens der Hauptsache nach mit dem von Mie[1]) auf theoretischem Wege ermittelten Gesetzmässigkeiten in guter Übereinstimmung befindet.

Versuchsreihe H.

Reduktionsgemisch = $HAuCl_4 + 10 K_2CO_3 + 0{\cdot}1\,^0/_0$ Gelatine.
Reduktionsmittel = einige Tropfen ätherischer Phosphorlösung.

Die verwendete Gelatine war während 50 Stunden mit mehrmals erneuertem, reinem Wasser bei Zimmertemperatur ausgelaugt worden. In 0·1 $^0/_0$ iger Lösung zeigte dieselbe in einer Schichtdicke von 20 cm keine merkliche selektive Absorption.

Als Messinstrument diente das Vierordtsche Spektrophotometer.

1.	λ	s_1	s_2	k	k_m
$c_1 = 5.10^{-4}$					
$c_2 = 5.10^{-4}$	676	25	18·5	0·1680	140
$d = 5{\cdot}4$	573	25	13·5	0·2272	450
$f = 1{\cdot}8$	524	25	8·5	0·3141	610
$s_0 = 0{\cdot}30$	500	25	7·0	0·3488	700
	480	25	5·5	0·3835	770
	442	50	6·5	0·3620	720

2. $c_1 = 5.10^{-4}$	Zeit nach Zusatz des Reduktionsmittels in Min.	λ	s_1	s_2	k	k_m
$c_2 = 5.10^{-4}$	2	430	25	26	0·105	210
$d = 5{\cdot}4$	3	430	25	18	0·203	410
$f = 1{\cdot}8$	14	480	25	16	0·196	390
$s_0 = 0{\cdot}30$	14	462	25	14	0·226	450
	14	442	25	10	0·283	570
	44	480	25	12	0·245	490
	44	462	25	10·5	0·271	540
	44	430	25	8	0·320	640

3. $c_1 = 5.10^{-4}$	Zeit nach Zusatz des Reduktionsmittels in Min.	λ	s_1	s_2	k	k_m	f
$c_2 = 5.10^{-4}$	8	480	25	18	0·133	270	1·5
$d = 5{\cdot}4$	8	442	25	11·0	0·225	450	1·5
$s_0 = 0{\cdot}30$	8	430	25	8·5	0·273	550	1·5
Bei 15 Min. wurde $^1/_2\, BaCl_2$ bis zur Konz. 0·01-norm. zugesetzt. Gemessen wurde die Absorption nach weiteren 105 Minuten.		480	50	13	0·290	580	1·2
		462	50	9	0·358	720	1·2
		442	50	6	0·433	870	1·2
		430	50	4	0·510	1020	1·2

Aus den Versuchen dieser Reihe ersieht man, dass bei Herabsetzen der Teilchengrösse durch Zusatz von Gelatine die Absorption verkleinert wird, und dass gleichzeitig $\lambda_{max.}$ sich gegen die kleinern Wellenlängen,

[1]) Loc. cit.

ja sogar ins Ultraviolett verschiebt. Mit der Zeit und bei Zusatz eines Elektrolyts wächst die Teilchengrösse und die Absorption.

Versuchsreihe J.

In dieser Reihe wurde das Absorptionsspektrum des $HAuCl_4$ bestimmt, erstens mit dem Vierordtschen, zweitens mit dem König-Martensschen Spektrophotometer.

1.	λ	s_1	s_2	k	k_m
$c_2 = 1 \cdot 10^{-2}$					
$d = 2{\cdot}55$	715	50	47	0·208	20·8
$t = 1{\cdot}60$	676	50	50	0·184	18·4
$s_0 = 0{\cdot}30$	647	50	53	0·162	16·2
	624	50	57	0·132	13·2
	596	50	67	0·069	6·9
	573	50	62	0·100	10·0
	547	50	54	0·154	15·4
	524	50	54	0·154	15·4
	500	50	50	0·184	18·4
	480	50	21	0·227	22·7
	462	50	13	0·714	71·4
	452	100	10	1·087	108·7

2.	λ	k	k_m
$c_2 = 1 \cdot 10^{-3}$			
$d = 5{\cdot}0$	404·7	0·440	440
	435·9	0·180	180
	491·6	0·020	20

Fig. 8 enthält die in den Reihen H und J gemessenen Absorptionskurven. Daraus ist besonders deutlich zu ersehen, wie sehr die in der Reihe H gemessenen hochdispersen Goldhydrosole in bezug auf ihre Lichtabsorption sich des molekulardispersen $HAuCl_4$ nähert.

Um auch direkt experimentell zu zeigen, dass für solche sehr schwachgefärbte Goldhydrosole wie die in H gemessenen, die Reduktion wirklich stattgefunden hat, wurden folgende Versuche angestellt:

1. $HAuCl_4$ (mit K_2CO_3 neutralisiert) von $1 . 10^{-4}$ Mol / Liter wurde mit metallischem Quecksilber geschüttelt. Das Gold wurde dabei vom Quecksilber vollständig aufgenommen.

2. Kolloides Au (mit Hydrazindichlorid reduziert) von $1 \cdot 10^{-4}$ Mol / Liter wurde mit metallischem Quecksilber geschüttelt. Eine kolorimetrische Prüfung zeigte, dass die Lösung keine merkliche Veränderung erlitten hatte.

3. $HAuCl_4$ (mit K_2CO_3 neutralisiert) von $1 \cdot 10^{-4}$ Mol / Liter + 0·1 % Gelatine + $2 \cdot 10^{-3}$ % $N_2H_4 . 2HCl$ wurde mit metallischem Quecksilber geschüttelt. Keine Veränderung. Bei Zusatz von $BaCl_2$ wurde die Lösung rot.

4. $HAuCl_4$ (mit K_2CO_3 neutralisiert) von $1{\cdot}10^{-4}$ Mol / Liter + 0·1 % Gelatine wurde mit metallischem Quecksilber geschüttelt. Dann wurde $N_2H_4 . 2HCl$ und $BaCl_2$ zugefügt. Keine Färbung.

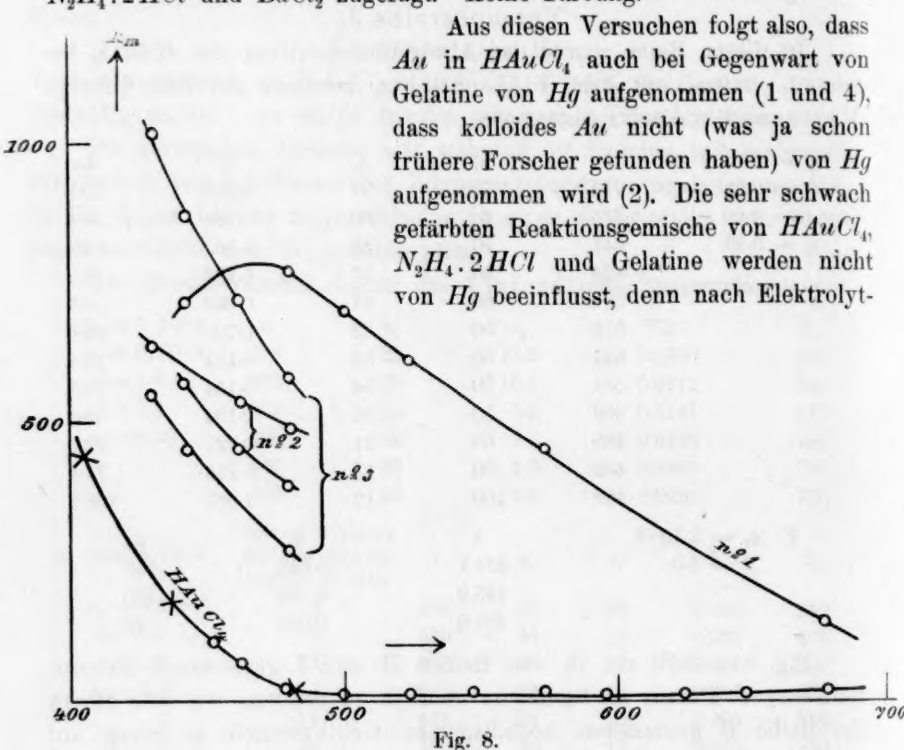


Fig. 8.

Aus diesen Versuchen folgt also, dass Au in $HAuCl_4$ auch bei Gegenwart von Gelatine von Hg aufgenommen (1 und 4), dass kolloides Au nicht (was ja schon frühere Forscher gefunden haben) von Hg aufgenommen wird (2). Die sehr schwach gefärbten Reaktionsgemische von $HAuCl_4$, $N_2H_4 . 2HCl$ und Gelatine werden nicht von Hg beeinflusst, denn nach Elektrolytzusatz, Vergrösserung der Teilchen, erscheint die Farbe in normaler Weise. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, dass auch diese Gemische aus kolloidem sehr feinzerteiltem Golde bestehen.

Versuchsreihe K.

Um die Absorption von Goldsolen des in der Reihe H studierten Typus näher kennen zu lernen, wurden noch Beobachtungen im Ultraviolett ausgeführt. Da jedoch keine Instrumente zur quantitativen Untersuchung von Absorptionsspektren in diesem Spektralbezirk zur Verfügung standen, musste man sich damit begnügen, ein ultraviolettes Linienspektrum mit und ohne Zwischenschaltung der zu untersuchenden Lösung zu photographieren und die erhaltenen Photogramme zu vergleichen.

Als Spektralapparat diente das bei den vorigen Messungen benutzte Spektrophotometer, dessen Prismen und Linsen mit solchen aus Quarz er-

setzt wurden. Die zu untersuchenden Lösungen wurden in einer mit Quarzplatten verschlossenen Küvette untersucht, die eine Schichtdicke von 2·54 cm gab. Zur Erzeugung des Spektrums diente eine Quarzglasquecksilberlampe von Heraeus-Hanau. Die Spaltbreite des Spektralapparats wurde auf 0·05 mm eingestellt.

Die erhaltenen Photogramme, von denen 14 von den deutlichsten Platten für die nachstehenden Schlüsse verwendet wurden, sind, um Platz zu sparen, nicht reproduziert worden.

Sie haben folgendes gezeigt:

$HAuCl_4$ (5.10^{-4} Mol / Liter) + K_2CO_3 (6.10^{-3} Mol / Liter) wurde in der Küvette vor dem Spektrometer mit einigen Tropfen ätherischer Phosphorlösung versetzt und das Absorptionsspektrum nach 5, 15, 30, 60 Sekunden und 6, 7, 8, 9, 10, 20, 25, 30, 35, 40 Minuten photographiert. Es zeigte sich dabei, dass das Absorptionsspektrum unmittelbar nach Zusatz des Reduktionsmittels sein Aussehen verändert, indem das Absorptionsmaximum sich ein wenig gegen das Ultraviolett verschiebt. Dann beginnt eine langsame kontinuierliche Veränderung, indem das Absorptionsmaximum sich gegen die sichtbaren Wellenlängen verschiebt. Eine andere Reihe von Aufnahmen wurde unter gleichen Umständen, jedoch ohne K_2CO_3-Zusatz bei den Zeiten von 5, 30 Sekunden und 2, 10 Minuten nach Zusatz des Reduktionsmittels gemacht. Sie gab dasselbe Resultat, wie die vorige Reihe.

In einer dritten Versuchsreihe wurde $HAuCl_4$ (5.10^{-4} Mol / Liter) in 0·1%iger Gelatinelösung mit ätherischem Phosphor reduziert. Die bei den Zeiten 5, 30 Sekunden und 10 Minuten gemachten photographischen Aufnahmen zeigten, dass auch in diesem Falle die Erscheinung sich in gleicher Weise abspielt, nur dass die kontinuierliche Verschiebung des Absorptionsmaximums gegen die sichtbaren Wellenlängen hier überaus viel langsamer verläuft, als ohne Gelatine.

In einigen Reihen wurde das Absorptionsspektrum des $HAuCl_4$ für verschiedene Verdünnungen photographiert, und dadurch konnte die Lage des Maximums dieser Substanz einigermassen sicher ermittelt werden. Diese Bestimmungen bestätigten die Beobachtung, dass das Maximum unmittelbar nach Zusatz des Reduktionsmittels nach den kürzern Wellenlängen verschoben ist.

Aus diesen Versuchen ist also zu folgern, dass es zwischen den Goldhydrosolen mit bekanntem Dispersitätsgrad und Absorptionsmaximum im sichtbaren Spektrum und dem $HAuCl_4$ mit Absorptionsmaximum im ultravioletten Spektrum eine kontinuierliche Reihe von Systemen gibt. Dass auch diese als disperse Systeme zu bezeichnen sind, ist

wohl aus Kontinuitätsgründen sehr wahrscheinlich. Was der Sprung im Absorptionsspektrum unmittelbar nach Zugabe des Reduktionsmittels bedeutet, ist nicht ganz leicht zu sagen. Vielleicht ist derselbe als ein Übergang von $HAuCl_4$ oder $AuCl_4'$, bzw. $Au^{'''}$ zu molekulardispersem, metallischem Gold zu deuten.

Beiläufig sei noch auf einige andere hiermit in Zusammenhang stehende Beobachtungen kurz hingewiesen.

Eine sehr verdünnte wässerige Lösung von $HAuCl_4$ verändert sich mit der Zeit so, dass das Absorptionsmaximum sich kontinuierlich und langsam gegen die kleinern Wellenlängen verschiebt. Durch Alkalizusatz kann die Geschwindigkeit dieser Verschiebung bedeutend vergrössert werden.

Diese Erscheinung wird wohl wahrscheinlich durch eine hydrolytische Reaktion verursacht, die vielleicht unter Bildung von Goldoxyd verläuft.

Selen.

Versuchsreihe A.

500 ccm einer Lösung von 1.10^{-3} Mol / Liter $H_2SeO_3 + 1.5.10^{-2}$ Mol / Liter $N_2H_4 . H_2O$ wurden auf dem Wasserbade erwärmt (Methode von Gutbier). Die so erhaltene kolloide Se-Lösung wurden in den verschiedenen Versuchen mit verschiedenen Mengen HCl versetzt, wodurch die Teilchen infolge von Koagulation vergrössert wurden.

Als Messinstrument diente das Vierordtsche Spektrophotometer mit Nernstlicht beleuchtet.

Sämtliche Messungen wurden mit:

$$c_2 = c_1 = 1.10^{-3}; \quad d = 2{\cdot}55; \quad f = 1{\cdot}37 \quad \text{und} \quad s_0 = 0{\cdot}30$$

ausgeführt.

Die Teilchengrössen sind mit dem Siedentopf-Zsigmondyschen Ultramikroskop bei Bogenlichtbeleuchtung bestimmt und unter Annahme von Würfelgestalt der Teilchen berechnet worden.

1. $s_1 = 100$	λ	s_2	k
HCl-Zusatz = 0	680	26·0	0·651
Teilchengrösse = 231 $\mu\mu$	660	23·5	0·691
	640	21·5	0·726
	620	18·2	0·792
	600	11·5	0·949
	580	10·2	0·995
	540	15·0	0·867
	520	18·0	0·796
	500	21·0	0·735
	460	27·0	0·637

2. $d = 2.55$, $f = 1.37$, $s_0 = 0.30$, $s_1 = 100$, HCl-Zusatz = 1 Tropfen 4-norm. HCl (= 1 δ) auf 50 ccm

λ	s_2	k
680	26	0·651
660	26	0·651
640	22·5	0·709
620	19·0	0·775
600	16·0	0·842
580	13·5	0·909
560	15·0	0·867
540	18·0	0·796

3. $s_1 = 100$, HCl-Zusatz = 4 δ auf 50 ccm, Teilchengrösse = 239 $\mu\mu$

λ	s_2	k
660	25·8	0·683
640	22·5	0·709
620	19·3	0·751
600	17·0	0·818
580	17·2	0·814
560	18·6	0·783
540	22·5	0·709

4. $s_1 = 50$, HCl-Zusatz = 8 δ auf 50 ccm, Teilchengrösse = 258 $\mu\mu$

λ	s_2	k
660	12·1	0·680
640	11·0	0·720
620	9·0	0·796
600	9·2	0·788
580	10·1	0·751
560	11·0	0·720
540	12·0	0·683

5. $s_1 = 50$, HCl-Zusatz = 20 δ auf 50 ccm, Teilchengrösse = 285 $\mu\mu$

λ	s_2	k
700	10·5	0·735
680	9·4	0·779
660	11·0	0·720
640	11·6	0·697

Versuchsreihe B.

5.10^{-3} Mol / Liter H_2SeO_3 wurde unter Zusatz von Gelatine in der Siedehitze mit $N_2H_4 . H_2O$ reduziert. Das Messinstrument war das Vierordtsche Spektrophotometer und Lichtquelle eine elektrische Bogenlampe.

$$c_1 = c_2 = 5.10^{-3}; \qquad s_0 = 0.30.$$

1. Gelatinekonzentration = 0·1 %; $f = 1·6$.

λ	d	s_1	s_2	k	k_m
600	5·4	10	9	0·107	21·4
580	5·4	20	12	0·181	36·2
560	5·4	20	7	0·281	56·2
540	5·4	20	4	0·385	77·0
520	5·4	50	6·8	0·456	91·2
500	2·55	100	26·5	0·705	141·0
480	2·55	100	19	0·836	167·2
460	2·55	100	11·8	1·022	204·4

λ	d	s_1	s_2	k	k_m
440	2·55	100	9·0	1·130	226·0
420	2·55	100	7·5	1·200	240·0
410	2·55	100	5·8	1·30	260·2

Diese Lösung zeigte unverdünnt im Ultramikroskop bei Bogenlichtbeleuchtung betrachtet einen intensiven Lichtkegel mit Teilchen an der Grenze der Sichtbarkeit. Auf die Konzentration 1.10^{-4} verdünnt war die Lösung noch so dicht mit Teilchen erfüllt, dass eine Bestimmung, deren Grösse unausführbar war. Bei der Konzentration 5.10^{-5} lagen die Teilchen zwar hinreichend weit voneinander ab, sie waren aber zu lichtschwach für eine genaue Bestimmung der Grösse.

2. Gelatinekonzentration = 1·0%; f = 0·90.

λ	d	s_1	s_2	k	k_m
600	5·4	10	5·8	0·082	16·4
580	5·4	10	4	0·150	30·0
560	2·55	20	12	0·159	31·8
540	2·55	20	10·5	0·213	42·6
520	2·55	20	9	0·272	54·4
500	2·55	20	6·5	0·400	80·0
480	2·55	50	8	0·678	135·6
460	2·55	50	7	0·729	145·8
440	2·55	50	4	0·950	190·0
420	2·55	100	3·8	1·241	248·2

Versuchsreihe *C*. Molekulare Lösungen von Selen in CS_2.

Das benutzte Selen war aus reinem H_2SeO_3 durch Fällung mit $N_2H_4 . H_2O$ hergestellt worden. Der Niederschlag wurde durch abwechselndes Verrühren mit Wasser und Zentrifugierung gewaschen und dann im H_2SO_4-Exsikkator bei Zimmertemperatur getrocknet. Das CS_2 wurde unmittelbar vor der Verwendung $2^3/_4$ Stunden mit Quecksilber geschüttelt.

1. 0·0174 g *Se* auf 40 ccm Lösung; 0·0056 Mol *Se* / Liter. Messinstrument und Lichtquelle wie in *B*.

λ	s_1	s_2	d	k	$k_m \left(= \frac{k}{\text{Mol } Se / \text{Liter}}\right)$
600	10	12	5·4	0·053	10
580	10	11	5·4	0·069	12
560	10	10·7	5·4	0·074	13
540	10	9	5·4	0·107	19
520	10	8	5·4	0·128	23
500	10	6·5	5·4	0·167	30
480	20	5·5	5·4	0·326	58
460	100	18·8	2·55	0·840	150
440	50	50	0·37	1·270	227
410	50	17	0·37	4·188	748

f = 1·60; s_0 = 0·30.

2. 0·0049 g *Se* auf 75 ccm Lösung .·. 0·0008 Mol *Se* / Liter. Messinstrument war das König-Martenssche Spektrophotometer und Lichtquelle die Quecksilberlampe.

λ	k	$k_m \left(=\frac{k}{\text{Mol } Se \text{ / Liter}}\right)$
404·7	0·598	748
435·9	0·237	296
491·6	0·032	40

In Fig. 9 sind die für Selen gemessenen Absorptionskurven eingetragen. Man ersieht daraus, dass diese Schar von Kurven den Kurven

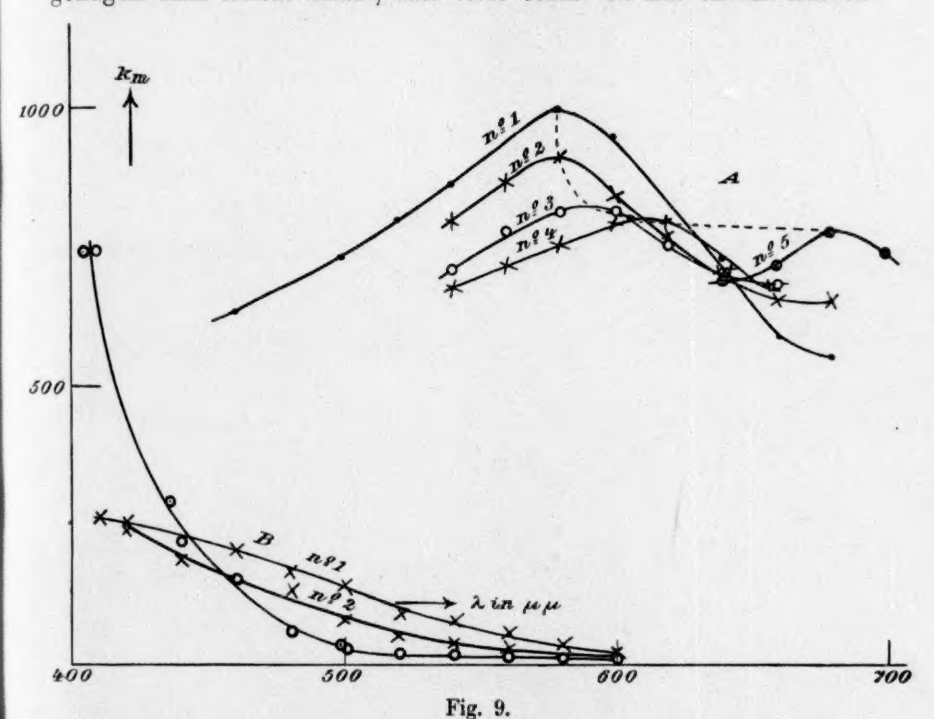


Fig. 9.

für Gold analog verläuft indem k_m zuerst steigt, ein Maximum erreicht und dann wieder abfällt, während $\lambda_{max.}$ sich immer gegen die kleinern Wellenlängen verschiebt. Die Messungen über Selen sind aber deshalb besonders wertvoll, weil es hier gelang, die Absorptionskurve des einfachen molekulardispersen Systems zu erhalten und mit den Kurven für hochdisperse kolloide Lösungen zu vergleichen. Die Kurven *B* 1 und 2 und *C* zeigen, dass die Lichtabsorption dieser hochdispersen Hydrosole in der Tat mit wachsendem Dispersitätsgrade sich der Absorption des molekulardispersen Systems nähert.

Da die Molekulargrösse des Selens in Schwefelkohlenstoff nicht

bekannt ist, haben wir k_m einfach gleich $\frac{k}{\text{Mol } Se \,/\, \text{Liter}}$ gesetzt. Wenn nun auch die wirkliche Molekulargrösse Se_2 oder Se_4 sein sollte, so ist dies von keiner prinzipiellen Bedeutung für die obige Auseinandersetzung.

Indigo.

Versuchsreihe A.

Eine kolloide Indigolösung wurde derart bereitet, dass 25 ccm einer molekularen Lösung von Indigo in Chloroform (0·0018 g auf 160 ccm) mit 25 ccm Äthylalkohol vermischt wurde.

Infolge des Umstandes, dass das Dispersionsmittel die Kittung der Ultramikroskopküvette schnell auflöste, konnte die Teilchengrösse nicht genau bestimmt werden. Wir stellten jedoch fest, dass diese kolloide Indigolösung unmittelbar nach der Herstellung aus sehr kleinen Teilchen bestand, welche mit der Zeit infolge von Koagulation sich vergrösserten.

1. Die Lösung wurde unmittelbar nach der Herstellung gemessen.

$c = 2{\cdot}14 \,.\, 10^{-5}$ Mol / Liter.

λ	k	k_m
404·7	0·027	1260
435·9	0·036	1682
491·6	0·040	1870
546·1	0·172	8030
577—579	0·360	16820
622	0·512	23940
690	0·030	1402

2. Dieselbe Lösung 17 Stunden nach der Herstellung. Teilchen viel grösser als in 1.

$c = 2{\cdot}14 \,.\, 10^{-5}$.

λ	k	k_m
435·9	0·060	2805
491·6	0·054	2523
546·1	0·159	7430
577—579	0·323	15090
622	0·442	20650
690	0·048	2245

Versuchsreihe B. Die molekulardisperse Lösung von Indigo in Chloroform.

$c = 4{\cdot}3 \,.\, 10^{-5}$ Mol / Liter.

λ	k	k_m
404·7	0·066	1535
434·9	0·081	1884
491·6	0·093	2162
546·1	0·506	11760
577—579	0·953	22160
622	0·882	20530
690	0·029	674

Fig. 10 enthält die für Indigo gemessenen Absorptionskurven. Dieselben zeigen, dass auch hier die Absorption der kolloiddispersen Systeme mit wachsender Dispersität sich derjenigen des molekulardispersen Systems nähert.

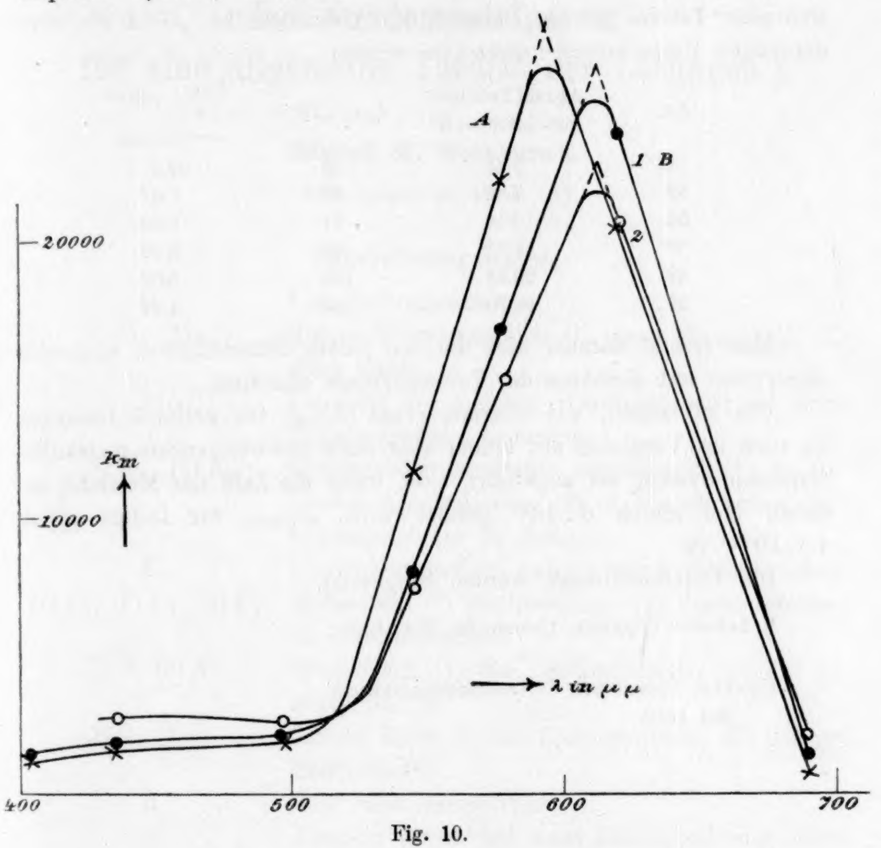


Fig. 10.

*

Aus den obigen Messungen über *Au* und *Se* schliessen wir — in Übereinstimmung mit den frühern Ergebnissen Svedbergs —, dass, wenn eine gewisse Menge eines Stoffes in ein gegebenes Volumen einer Flüssigkeit in Form von kleinen Teilchen suspendiert wird, das Absorptionsmaximum mit steigender Dispersität zuerst steigt, ein Maximum erreicht und dann wieder abfällt[1]). Bezieht man aber die Absorptionskurven nicht auf gleiche Massen, sondern auf gleiche Anzahl Teilchen

[1]) Bei den Versuchen mit Indigo tritt dies infolge des unvollständigen Beobachtungsmaterials nicht deutlich zutage.

pro Volumeneinheit, so gelangt man zu einer Beziehung zwischen der von jedem Einzelteilchen ausgeübten Absorption und dem Dispersitätsgrad, die derjenigen von Svedberg zwischen Farbe und Dispersitätsgrad durch kolorimetrische Versuche gefundenen[1]) ganz ähnlich ist. In nachstehender Tabelle ist als Beispiel die Versuchsreihe „Gold F" einer derartigen Umrechnung unterzogen worden.

Nr.	Anzahl Teilchen pro Liter = n	$k_{max.} \cdot 10^{-2}$	$\frac{k_{max}}{n} \cdot 10^{-10} = (k_n)_{max.}$
1	2·61	58	22·2
28	7·82	60	7·67
34	10·16	71	6·99
33	18·76	98	5·22
42	20·84	106	5·09
39	21·79	93	4·27

Man ersieht daraus, dass die von jedem Einzelteilchen ausgeübte Absorption mit abnehmender Teilchengrösse abnimmt.

Um zu zeigen, wie überaus gross $(k_n)_{max.}$ für kolloide Lösungen ist auch im Vergleich mit einem sehr stark absorbierenden molekulardispersen System, sei angeführt, dass, wenn die Zahl der Moleküle auf einem Mol gleich $6 \cdot 10^{23}$ gesetzt wird, $(k_n)_{max.}$ für Indigo gleich $4{\cdot}3 \cdot 10^{-20}$ ist.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 624 (1909).

Upsala, Chemisches Universitätslaboratorium.
Mai 1910.

Das Fundamentalgesetz für eine allgemeine Theorie der Lösungen[1]).

Von

Edward W. Washburn[2]).

(Eingegangen am 14. 4. 10.)

Bezeichnungsweise.

C	Volumenkonzentration.
(1) C_P, (2) c_p	Molare Wärmekapazität (1) einer Flüssigkeit, (2) eines Gases.
ΔC_P	Zunahme der molaren Wärmekapazität bei einer Aggregatzustandsänderung.
(1) K_C, (2) K_N	Gleichgewichtskonstante ausgedrückt (1) in Volumenkonzentrationen, (2) in Molenbrüchen (Reaktionsprodukte im Nenner).
K_S	Löslichkeitsprodukt, ausgedrückt in Molenbrüchen.
(1) L_S, (2) L_V, (3) L_F	Molekulare (1) Sublimations-, (2) Verdampfungs-, (3) Schmelzwärme.
(1) N, (2) N'	Molenbruch (1) des Lösungsmittels, (2) des gelösten Stoffes.
(1) n, (2) n'	Anzahl Mole (1) des Lösungsmittels, (2) des gelösten Stoffes.
p	Gas- oder Dampfdruck.
P	Äusserer Druck auf einer Flüssigkeit oder einem festen Stoff.
Q_{II}	Wärmemenge, die entwickelt wird, wenn eine Reaktion $aA + bB + \cdots = mM + nN + \cdots$ in Lösung unter osmotischem Gleichgewicht in der Richtung von links nach rechts verläuft.
R	Gaskonstante.
(1) T, (2) T_F, (3) T_0,	(1) Absolute Temperatur, (2) absolute Temperatur

[1]) Ein in Worcester, Massachussets, am 16. September 1909 anlässlich der Feier des 20. Jahrestages der Clark University gehaltener Vortrag.

[2]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

(4) T_B, (5) T_{B_0}	des Gefrierpunktes einer Lösung, (3) des Gefrierpunktes des reinen Lösungsmittels, (4) des Siedepunktes einer Lösung, (5) des Siedepunktes des reinen Lösungsmittels.
U	Abnahme der Gesamtenergie, die eintritt, wenn die Reaktion $aA + bB + \cdots = mM + nN + \cdots$ von links nach rechts verläuft.
(1) v, (2) V	Molarvolumen (1) eines Gases, (2) einer Flüssigkeit.
Π	Osmotischer Druck.
μ	Thermodynamisches Potential.
Ψ	Fugazität.
ξ	Aktivität.

1. Die Entwicklung der modernen Lösungstheorie.

Auf der durch die Arbeiten von van 't Hoff und Arrhenius geschaffenen Grundlage ist das Gebäude entstanden, das wir heute als die moderne Theorie der Lösungen kennen. Vor van 't Hoffs epochemachender Entdeckung der thermodynamischen Beziehungen, die die kolligativen Eigenschaften der verdünnten Lösungen miteinander verbinden, beschränkte sich unsere Kenntnis hinsichtlich dieser wichtigen Grössen auf eine Reihe anscheinend nicht zusammenhängender empirischer Gesetze. van 't Hoffs Verallgemeinerung dieser Gesetze, fast unmittelbar gefolgt von der Ionentheorie Arrhenius', regte das Studium der Lösungen lebhaft an und ermöglichte die rasche Entwicklung und Vervollkommnung unserer jetzigen Theorie. Die Forschung hat sich indessen hauptsächlich auf das Gebiet der verdünnten Lösungen beschränkt, und die moderne Theorie der Lösungen ist fast gänzlich eine Theorie der verdünnten Lösungen geblieben. Der Grund hierfür liegt, glaube ich, grossenteils in einem jener historischen „Zufälle", welche sich ab und zu in der Entwicklung einer Wissenschaft ereignen. Die Geschichte dieses Zufalles und die Art und Weise, wie er sich zutrug, bieten ein Kapitel der physikalischen Chemie, das in gleichem Masse für den Chemiker wie für den Philosophen Interesse besitzt.

Der beste Weg, sich eine klare Vorstellung von dem Entwicklungsvorgang unserer jetzigen Lösungstheorie zu bilden, besteht vielleicht darin, dass man zunächst die kolligativen Eigenschaften von Lösungen und die Beziehungen, die sie verbinden, betrachtet. Diese Grössen — der osmotische Druck, Dampfdruck, Gefrierpunkt, Siedepunkt usw. — haben eine so wichtige und ausschlaggebende Rolle in der Entwicklung unserer Lösungstheorie gespielt, dass eine klare Vorstellung, ihrer Be-

ziehungen zueinander für ein richtiges Verständnis der Theorie und ihrer Entwicklung durchaus unerlässlich ist. Die Natur dieser Beziehungen ist in dem folgenden Satz ausgedrückt: Die kolligativen Eigenschaften einer Lösung sind durch eine Anzahl von strengen Differentialgleichungen verbunden, die keine andern Annahmen in sich schliessen als die beiden Hauptsätze der Thermodynamik. Diese Gleichungen sind die folgenden.

(1) Osmotischer Druck und Gefrierpunkt:

$$d\Pi = \frac{-L_F dT_F}{VT_F}. \tag{82}$$

(2) Dampfdruck und Gefrierpunkt:

$$dp = \frac{L_S dT_F}{vT_F}. \tag{92}$$

(3) Osmotischer Druck und Dampfdruck:

$$d\Pi = \frac{-v}{V} dp. \tag{77}$$

(1) Osmotischer Druck und Siedepunkt:

$$d\Pi = \frac{L_V dT_B}{VT_B}. \tag{90}$$

Diesen sollte noch eine Reihe anderer hinzugefügt werden, wie die Beziehung zwischen der E. K. einer Konzentrationskette und entweder dem Dampfdruck (74) oder dem osmotischen Druck (70) und (14 und 16) die gegenseitigen Beziehungen zwischen den osmotischen Drucken oder Dampfdrucken der Bestandteile eines physikalischen Gemisches oder (30 und 30a) der an einem chemischen Gleichgewicht beteiligten Substanzen usw.[1]. Obgleich die folgende Erörterung ebenso wohl auf alle diese Beziehungen zutrifft, wird es vielleicht zur Klarheit beitragen, wenn wir unsere Aufmerksamkeit hauptsächlich auf die vier oben angeführten Beziehungen beschränken.

Nach der Methode der Ableitung dieser Beziehungen ist klar, dass sie keinerlei Annahmen hinsichtlich der Konzentration der Lösung enthalten, auch hängen sie in keiner Weise von der Natur des gelösten

[1]) Wegen der Ableitung dieser Beziehungen und einer eingehenden Erörterung derselben siehe die frühere Abhandlung: „Ein einfaches System der thermodynamischen Chemie, beruhend auf einer Modifikation der Carnotschen Methode.“ [Zeitschrift f. physik. Chemie **74**, 385 (1910)]. Der bequemern Bezugnahme wegen werden diese Gleichungen mit denselben Zahlen bezeichnet werden, wie in der angezogenen Abhandlung, wo die Bedeutung der in den Gleichungen auftretenden Grössen erklärt ist.

Stoffes oder dem Grade seiner Association, Dissociation oder Solvation ab. Tatsächlich hat jemand, der z. B. die Dampfdruck-, die Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunktserhöhung für eine Lösung irgend eines nichtflüchtigen gelösten Stoffes kennt, die Möglichkeit, den osmotischen Druck für die gleiche Temperatur zu berechnen, ohne sowohl die Konzentration der Lösung als auch die Natur des gelösten Stoffes zu kennen. Es kann ein einziger, oder es können mehrere gelöste Stoffe vorhanden sein, und sie können sich associieren, sie können dissociieren oder sich miteinander oder mit dem Lösungsmittel auf beliebige Weise und in beliebigem Masse vereinigen. Diese Fragen kommen in keiner Weise für die Berechnung in Frage. Da solche Beziehungen, wie sie zwischen den kolligativen Eigenschaften einer Lösung bestehen, nur die beiden Hauptsätze der Thermodynamik involvieren, wird es zweckmässig sein, sie als die „rein thermodynamischen Beziehungen" zu bezeichnen, um sie von einer wichtigen Gruppe von Beziehungen zu unterscheiden, die die Zusammensetzung der Lösung und die Natur ihrer Bestandteile einbegreifen, und zu deren Betrachtung wir jetzt übergehen wollen.

Betrachten wir eine Lösung eines beliebigen gelösten Stoffes A in einem beliebigen Lösungsmittel B, und es sei die Aufgabe gestellt, jede der kolligativen Eigenschaften der Lösung als Funktion ihrer Bestandteile oder ihrer „Konzentration" auszudrücken. Diese Aufgabe kann im allgemeinen nur durch den direkten Versuch für das besondere, betrachtete Lösungsmittel oder Gelöste gelöst werden. Aus dem Vorhergehenden ist indessen klar, dass, sobald wir die Beziehung zwischen irgend einer der kolligativen Eigenschaften und der Zusammensetzung der Lösung kennen, die andern Beziehungen dadurch bestimmt werden. Wenn wir z. B. den Gefrierpunkt der Lösung für eine Reihe von Konzentrationen bestimmen, können wir thermodynamisch den osmotischen Druck, den Dampfdruck usw. für dieselben Konzentrationen berechnen und so eine Gleichung ableiten, die jede dieser Grössen mit der Konzentration verbindet. Die kolligative Eigenschaft, die in einem gegebenen Fall zum experimentellen Studium ausgewählt werden sollte, wird von der relativen Leichtigkeit und Genauigkeit, womit die verschiedenen Grössen sich bestimmen lassen, und von dem Temperaturbereich, das umfasst werden soll, abhängen, in manchen Fällen auch davon; ob die erforderlichen „kalorischen" Grössen[1]) mit ausreichender Genauigkeit bekannt oder leicht bestimmbar sind.

[1]) Vorgeschlagen von van der Waals, um Wärmekapazitäten, latente Wärmen, Reaktionswärmen usw. von kolligativen Eigenschaften zu unterscheiden.

Die Beziehung zwischen irgend einer der kolligativen Eigenschaften und der Konzentration der Lösung für irgend ein gegebenes Lösungsmittel und Gelöstes wird offenbar von dem Grade der Association, Dissociation und Solvation des Gelösten abhängen[1]). Da die Grösse dieser Effekte und ihre Abhängigkeit von der Konzentration im allgemeinen unbekannte Grössen sind, ist die Aufgabe zu verwickelt für irgend eine vollständige Lösung. Im allgemeinen ist es daher notwendig, eine getrennte Untersuchung für jedes Lösungsmittel und Gelöste anzustellen, um die gewünschte Beziehung, die irgend eine der kolligativen Eigenschaften mit der Konzentration verbindet, zu ermitteln. Das Problem in diesem Zustand zu lassen, ist indessen naturgemäss nicht sehr befriedigend, und der Weg, den die Wissenschaft gewöhnlich einschlägt, wenn sie einem zu verwickelten Problem gegenübersteht, ist, die Aufgabe zunächst zu vereinfachen. Versuchen wir, dem Vereinfachungsverfahren nachzugehen, das von der Wissenschaft im vorliegenden Beispiel befolgt worden ist.

Da Association oder Dissociation der Moleküle des Lösungsmittels wie derjenigen des Gelösten Verwicklungen mit sich bringt, so ist offenbar der erste Schritt im Vereinfachungsverfahren, den einfachen Fall einer Lösung zu betrachten, wo beide nicht vorkommen. Da die Vereinigung eines Teils oder der Gesamtheit der gelösten Moleküle mit den Molekülen des Lösungsmittels (Solvation) ebenfalls ein komplizierender Faktor ist, so würde der nächste Schritt im Vereinfachungsprozess naturgemäss sein, dass man diesen Faktor ebenfalls ausschliesst, indem man keine Solvation annimmt. Nach Einführung dieser Vereinfachungen würde sich unser Problem folgendermassen darstellen: Welches sind die Beziehungen, die die kolligativen Eigenschaften mit der Zusammensetzung verbinden im Falle einer Lösung, in der die Anzahl der vorhandenen Molekülarten gleich der Anzahl der Bestandteile ist[2]). Nennen wir vorläufig eine solche Lösung eine „ideale Lösung“, indem wir uns für später eine bestimmtere und genauere Beschreibung der Eigenschaften der Klasse von Lösungen aufsparen, auf welche der Ausdruck „ideal“ angewendet werden sollte.

---

[1]) Es ist kaum notwendig, zu bemerken, dass diese Behauptung stillschweigend voraussetzt, dass die gewünschte Beziehung eine solche sein muss, welche die Anzahl der Mole des Gelösten einschliesst.

[2]) Z. B. würden im Falle von zwei Bestandteilen, einem Lösungsmittel und einem gelösten Stoff, nur zwei verschiedene Molekülarten vorhanden sein, für ein Lösungsmittel und zwei gelöste Stoffe würden nur drei verschiedene Molekülarten zugegen sein usw.

Es besteht indessen noch eine andere Methode, durch welche der komplizierende Faktor der Solvation ebenfalls ausgeschaltet werden kann. Willard Gibbs hat uns in seinem denkwürdigen Werke über thermodynamische Chemie gelehrt, dass die richtige Art der Darstellnng der Zusammensetzung einer Phase diejenige durch die Molenbrüche ihrer verschiedenen Komponenten ist[1]). Nun wird in einer Lösung der Molenbruch des Gelösten (z. B.) eine Änderung erfahren, wenn es bei der Auflösung Solvation erleidet, infolge der dadurch bewirkten Änderung der Zahl der Lösungsmittelmoleküle. Eine solche Komplikation kann, wie oben dargelegt, von unserm Problem dadurch ausgeschlossen werden, dass man das Nichtauftreten von Solvation annimmt, oder sie kann ebenfalls ausgeschlossen werden, indem man die Lösung genügend verdünnt nimmt. Denn je verdünnter die Lösung wird, desto mehr nähern sich die Werte des Molenbruches des Gelösten für die beiden Fälle, dass Solvation eintritt oder nicht[2]).

Infolge eines „historischen Zufalles" ist die letztere Methode, die Komplikation der Solvation auszuschalten, anstatt der erstern und logischern von der Wissenschaft befolgt worden. Der historische Zufall[3])

---

[1]) Dieses System ist konsequent von allen Forschern befolgt worden, welche auf das Gibbssche thermodynamische Potential gegründete Systeme der Thermodynamik benutzen. Der Grund, weshalb es nicht von andern befolgt worden ist, liegt darin, dass sie sich auf das Gebiet verdünnter Lösungen beschränkt haben, wo es möglich ist, eine der Grenzformen zu verwenden, der sich der Molenbruch des Gelösten nähert, wenn sich die Konzentration dem Wert Null nähert.

[2]) Um zu erläutern: Wenn wir n' Mole eines gelösten Stoffes in n Molen eines Lösungsmittels haben, und keine Solvation (oder Dissociation oder Association) eintritt, so ist der Molenbruch des Gelösten $\frac{n'}{n+n'}$. Wenn hingegen im Mittel x Mole Lösungsmittel mit jedem Mol des Gelösten verbunden sind, so ist der Molenbruch des (der Solvation unterliegenden) Gelösten $\frac{n'}{n'+n-n'x}$, oder $\frac{n'}{n'(1-x)+n}$. Wenn die Lösung immer verdünnter wird, nähern sich beide Ausdrücke $\frac{n'}{n}$ als Grenze. Dies ist das bekannte Verhältnis, das in unsern Gefrierpunkts- und Siedepunktsgleichungen auftritt. Im Falle unserer Gleichung für den osmotischen Druck ist es üblich, anstatt $\Pi = \frac{n'}{n}\frac{RT}{V}$, wo V das Molekularvolumen des Lösungsmittels ist, zu schreiben, $V_s = nV$ zu substituieren und $\Pi V_s = n'RT$ zu schreiben. Auch hier wieder ist es, falls die Lösung genügend verdünnt ist, offenbar unwesentlich, ob wir unter V_s das Volumen der Lösung oder das Volumen des reinen Lösungsmittels, in welchem die n' Mole des Gelösten bei der Herstellung der Lösung aufgelöst wurden, verstehen.

[3]) Der Ausdruck „historischer Zufall" ist natürlich im philosophischen Sinne gebraucht.

war diesmal van 't Hoffs glänzende Entdeckung der bemerkenswert einfachen Gleichung gewesen, welche den osmotischen Druck in sehr verdünnten Lösungen mit der Temperatur und der Konzentration verbindet. Von dieser Gleichung als Grundlage ausgehend, und unter Benutzung der Prinzipien der Thermodynamik zeigte er uns, wie eine vollkommene Theorie der verdünnten Lösungen aufgebaut werden kann.

In dem Masse, als sich das Gebiet der verdünnten Lösungen mehr entwickelte, sowohl von der experimentellen als von der theoretischen Seite, fingen die Forscher an, ihre Aufmerksamkeit dem Gegenstand der konzentrierten Lösungen zuzuwenden. Die Untersuchungen in dieser Richtung nahmen gewöhnlich die Gestalt von Versuchen an, die Gleichung des osmotischen Druckes durch Einführung von Grössen, die dem a und b der van der Waalsschen Zustandsgleichung für Gase entsprachen, auf Grund kinetischer, sich von einer angenommenen Analogie zwischen osmotischem und Gasdruck herleitender Begriffe, zu erweitern. Andere Forscher suchten sämtliche Abweichungen konzentrierter Lösungen von den Gleichungen verdünnter Lösungen der Solvation zuzuschreiben und sind sogar so weit gegangen, auf dieser Grundlage den angenäherten Hydratationsgrad einiger sehr konzentrierter wässeriger Lösungen z. B. zu bestimmen. Andere Versuche sind wiederum in der Richtung unternommen worden, unsere jetzigen Gleichungen durch Zusatz einer Reihe von Gliedern, welche eine Anzahl von Konstanten enthielten, die den Einfluss der gelösten Moleküle aufeinander und auf das Lösungsmittel zum Ausdruck bringen sollten, auszudehnen.

Versuche, eine befriedigende Theorie der konzentrierten Lösungen in einer dieser Richtungen zu finden, bieten keinerlei Aussichten auf Erfolg. Ein Versuch zu „erklären", weshalb eine Lösung um so mehr von den Gleichungen sehr verdünnter Lösungen abweicht, je konzentrierter sie wird, ähnelt einigermassen einem Versuch zu erklären, weshalb der Sinus eines Winkels, der für genügend kleine Winkel dem Winkel gleich ist, immer um so mehr abweicht, je grösser der Winkel wird. Der Grund ist natürlich ein rein mathematischer. In ähnlicher Weise besteht im Falle der Lösungen zunächst ein rein mathematischer Grund dafür, dass konzentrierte Lösungen von den Gleichungen unendlich verdünnter Lösungen abweichen müssen. Die Gleichungen der verdünnten Lösungen sind die Grenzformen, die von den allgemeinern Gleichungen angenommen werden, infolge des Umstandes, dass gewisse Glieder vernachlässigt werden können, wenn sich die Konzentration dem Wert Null nähert. Mit andern Worten, wir haben in unsern Gesetzen der verdünnten Lösungen nur einen Teil, gewissermassen den

Rest, einer Gruppe allgemeinerer Gesetze für Lösungen aller Konzentrationen. Infolgedessen muss die Wissenschaft, bevor sie hoffen darf, einen Fortschritt auf dem Gebiete der konzentrierten Lösungen machen zu können, zu dem Punkt zurückkehren, wo die vereinfachende Annahme einer verdünnten Lösung unbewusst eingeführt worden ist, und anstatt ihrer muss sie die vereinfachende Annahme einer „idealen Lösung", wie wir sie oben definiert haben, machen. Wir kommen daher jetzt auf

2. Die Gesetze der idealen Lösung.

Wegen der Einfachheit der thermodynamischen Behandlung der Lösungen nach der Methode, die wir die Methode des osmotischen Kreisprozesses nennen können, und infolge der Tatsache, dass sie nur von Begriffen, die verhältnismässig leicht zu erfassen sind, und von Vorgängen, die sich der Geist leicht vorstellen kann, Gebrauch macht, haben die physikalischen Chemiker dieses System vorwiegend begünstigt. Der Umstand, dass die Fürsprecher dieser Methode sich fast gänzlich auf das Gebiet der verdünnten Lösungen beschränkt haben, beruht nicht auf einem der Methode innewohnenden Mangel. Ausser dieser Methode haben wir das System der Thermodynamik, das sich auf das Gibbssche thermodynamische Potential und seine verwandten Funktionen gründet. Diese Systeme sind von Physikern und solchen bevorzugt worden, die durch Bildung und Neigung an den Gebrauch von Potentialfunktionen gewöhnt waren, und es sind die Verfechter des thermodynamischen Potentials, bei denen wir die ersten erfolgreichen Versuche antreffen, eine Lösungstheorie zu formulieren, welche frei von der Annahme ist, dass die Lösung verdünnt sein muss. Diese Theorie ist in Holland durch van der Waals und seine Mitarbeiter, insbesondere durch van Laar entwickelt worden. Der erste Versuch wurde 1893 durch Hondius Boldingh[1]) in einer Amsterdamer Dissertation, die, soweit ich feststellen konnte, niemals an anderer Stelle veröffentlicht worden ist, gemacht. Im folgenden Jahr publizierte van Laar[2]) zwei Abhandlungen, in denen er eine Reihe von „genauen Formeln für den osmotischen Druck, die Löslichkeitsänderung, den Gefrierpunkt, Siedepunkt usw." ableitet. Seine Resultate waren in einer Anzahl Gleichungen ausgedrückt, in denen die Konzentration der Lösung in einem Ausdruck $\ln(1 - N')$, wo N' den Molenbruch des Gelösten darstellt, auftritt. In zahlreichen spätern Veröffentlichungen hat

[1]) „De Afwijkingen van de Wetten voor Verdunde Oplossingen", Dissertation, Amsterdam 1893.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 457 (1894).

van Laar mit viel Wärme und grossem Eifer die Verwendung der Methode des thermodynamischen Potentials und die Einführung der Konzentration der Lösung in die Gleichungen mittels des Ausdruckes $\ln(1-N')$ an Stelle der Annahme, dass die Lösung verdünnt sei, befürwortet. Die Grundlagen dieser Theorie haben in der Literatur während der letzten fünfzehn Jahre bestanden. Wenn es jemand einfallen sollte, sich darüber zu wundern, weshalb die Theorie in der chemischen Welt nicht in allgemeinen Gebrauch gekommen ist, so braucht er nur einen flüchtigen Blick auf einige der van Laarschen Abhandlungen, insbesondere die frühern, zu werfen, und der Grund wird dann mehr oder minder offenkundig sein.

Es ist mein jetziger Zweck, diese Theorie von der Sprache des thermodynamischen Potentials zu befreien und sie zu der sogenannten „osmotischen Sprache" zu entwickeln [1]. In dieser Sprache ausgedrückt, besteht unsere Aufgabe darin, die funktionelle Beziehung zwischen **irgend einer** der kolligativen Eigenschaften der Lösung und ihrer Konzentration für eine ideale Lösung zu bestimmen. Theoretisch können wir nach Belieben von jeder kolligativen Eigenschaft ausgehen, da aber angenommen wird, dass unsere jetzige Theorie der verdünnten Lösungen in der Regel von der Beziehung osmotischer Druck-Konzentration ausgeht, wird es vielleicht von grösserm Interesse sein, unsere Theorie der idealen Lösung vom gleichen Standpunkt aus zu entwickeln.

Wenden wir uns daher der Gleichung zu, die den osmotischen Druck [2] für eine sehr verdünnte Lösung ausdrückt:

$$\Pi = \frac{n' RT}{V_s} = \frac{n'}{n} \frac{RT}{V}. \tag{100}$$

In dieser Gleichung bedeutet n' die Anzahl Mole des Gelösten in n-Molen Lösungsmittel, und V ist das Molekularvolumen des flüssigen reinen Lösungsmittels. Wir machen nun von der von Willard Gibbs eingeführten Methode, die Zusammensetzung der Lösung mittels der Gleichung $N + N' = 1$, wo N' der Molenbruch des Gelösten und N

[1] Die „Sprache der kolligativen Eigenschaften" würde ein besserer Ausdruck sein. Dem osmotischen Druck wird in unserer Lösungstheorie gewöhnlich zu grosse Bedeutung zugeschrieben.

[2] In dieser Abhandlung wollen wir unter „osmotischem Druck" die Druckdifferenz Π verstehen, wie sie durch die Gleichung $\Pi = P - P_A$ definiert wird, wo P_A der Druck über dem reinen, flüssigen Lösungsmittel A ist, wenn es (durch eine Membran oder ein Mittel, welche nur für dieses Lösungsmittel durchlässig sind) mit der Lösung unter dem konstanten Druck P im Gleichgewicht steht. Dies ist in der frühern Abhandlung (S. 398) eingehender erörtert worden.

derjenige des Lösungsmittels ist, Gebrauch. Die obige Gleichung kann daher geschrieben werden:

$$\Pi = \frac{\frac{n'}{n+n'} RT}{\frac{n}{n+n'} V} = \frac{N'RT}{NV}. \tag{101}$$

Wir haben seit langem die Tatsache anerkannt, dass unsere Gleichung für den osmotischen Druck streng genommen nur die Grenze ausdrückt, der sich der osmotische Druck nähert, wenn sich die Konzentration der Lösung dem Wert Null nähert. Wir wollen daher die Gleichung so schreiben, dass sie diese Tatsache andeutet. Das gibt uns:

$$\Delta\Pi = \frac{\Delta N'}{N} \frac{RT}{V}. \tag{102}$$

Wenn man die Gleichung in dieser Gestalt sieht, ist es natürlich, auf den Gedanken zu kommen, dass die wirkliche Beziehung möglicherweise sein könnte:

$$d\Pi = \left(\frac{dN'}{N}\right)\left(\frac{RT}{V}\right), \tag{103}$$

oder, da der Definition nach $-dN' = dN$ ist:

$$d\Pi = -\frac{RT}{V} d\ln N. \tag{104}$$

Mit andern Worten gesagt, bedeutet dies nicht nur, dass die Zugabe von dN' Molen des Gelösten zu einem reinen Lösungsmittel eine Zunahme (d. h. von 0 auf $\Delta\Pi$) des osmotischen Druckes, die die Gleichung (104) befriedigt, bewirken sollte, sondern dass sie auch die gleiche Zunahme des osmotischen Druckes hervorrufen sollte, wenn sie bei einer Lösung, deren osmotischer Druck Π ist, vorgenommen wird. Wenn sich herausstellt, dass dies der Fall ist (und wir werden sehen, dass es zumindest häufig zutrifft), so ist unsere moderne Lösungstheorie eine Theorie der unendlich verdünnten Lösungen geblieben, weil wir nicht den Umstand erkannt haben, dass wir mit wahren Differentialgleichungen gearbeitet haben, und dass wir, um die gesuchte „Theorie der konzentrierten Lösungen" zu erhalten, nichts weiter zu tun gehabt hätten, als unsere Gleichungen zu integrieren.

Wenn wir z. B. im Falle des osmotischen Druckes Gleichung (104) integrieren, werden wir eine Gleichung erhalten, die keinerlei Annahmen bezüglich der Konzentration enthält. Die Lösung kann unendlich verdünnt oder unendlich konzentriert sein oder eine beliebige Konzentration zwischen diesen Grenzen haben. Um dies auszuführen, haben wir nur $V = V_0 (1 + a\Pi)$ zu setzen, wo V_0 das Molekularvolumen des

reinen Lösungsmittels unter dem Normaldruck P und α sein Kompressibilitätskoeffizient ist, und beim Integrieren erhalten wir die Boldingh-van Laarsche[1]) Gleichung für den osmotischen Druck:

$$\Pi + {}^1/_2 \alpha \Pi^2 = \frac{-RT}{V_0} \ln(1 - N'). \tag{105}$$

Nachdem wir zu dem Schluss gelangt sind, dass das Integral der Gleichung (104) den osmotischen Druck einer „idealen Lösung“ darstellen sollte, welches immer ihre Konzentration ist, suchen wir naturgemäss nach experimenteller Bestätigung, bevor wir sie endgültig annehmen[2]). Wegen der grossen Schwierigkeit, womit die Ausführung

[1]) Die Geschichte dieser Gleichung ist sehr interessant. Die Gestalt der Differentialgleichung, wie sie uns in Gleichung (104) entgegentritt, wurde von van der Waals schon 1890 [Zeitschr. f. physik. Chemie **5**, 163 (1890) erhalten, aber es wurde kein Versuch gemacht, sie zu integrieren, da nur der Fall der verdünnten Lösungen erörtert wurde, für welchen Fall sie die Gestalt der Gleichung (102) oder (100) annimmt. Im Jahre 1893 leitete Hondius Boldingh, ein Schüler van der Waals', unter Benutzung des Gibbsschen thermodynamischen Potentials die Gleichung (105) in folgender Gestalt ab (Diss. Amsterdam 1993, S. 57):

$$\Pi V_0 = -RT \ln (1 - N') + aN'.$$

Diese unterscheidet sich von Gleichung (105), wie wir sie oben erhalten haben, nur durch den Umstand, dass die Kompressibilität der Flüssigkeit vernachlässigt und ein kleines Korrektionsglied aN' hinzugefügt ist, wobei a eine Grösse darstellt, die nach der Molekulartheorie von van der Waals die gegenseitige Einwirkung der Komponenten der Lösung aufeinander ausdrückt. Für „ideale Lösungen“ ist sie zu vernachlässigen.

Boldingh machte offenbar keinen Versuch, seine Gleichung anzuwenden. Dieselbe Gleichung wurde im folgenden Jahr von van Laar erhalten (loc. cit.), und in zahlreichen Veröffentlichungen hat dieser Forscher seit damals verschiedene Ableitungen dieser Gleichung, gewöhnlich nach Methoden, die das thermodynamische Potential benutzten, gegeben (vgl. jedoch Fussnote 2, diese Seite). Im Jahre 1897 wurde von Willard Gibbs eine in den wesentlichen Punkten mit Gleichung (105) identische Gleichung des osmotischen Druckes nach einer Methode, bei der Säulen das Gegengewicht gehalten wird, abgeleitet [Nature **60**, 461 (1897)]. Schliesslich hat G. N. Lewis in einer unlängst erschienenen Abhandlung [Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 675 (1908)] Gleichung (105) durch eine Ableitung erhalten, die seine „Aktivitätsfunktion“ enthält und sich auf die Annahme gründet, dass die „Aktivität“ des Lösungsmittels proportional seinem Molenbruch ist. Sowohl van Laar [Proc. Acad. Sci. Amsterdam **9**, 53 (1906)] wie auch Lewis (loc. cit.) haben die Beziehung dieser Gleichung zur van 't Hoffschen Gleichung erörtert und haben die durch sie gegebenen Werte des osmotischen Druckes mit den von Morse und Frazer für wässerige Lösungen durch direkte Messungen erhaltenen verglichen.

[2]) Im Hinblick auf die Tatsache, dass die van 't Hoffsche Gleichung für den osmotischen Druck gewöhnlich als aus der kinetischen Theorie nach ähnlichen Methoden ableitbar betrachtet wird, wie sie bei der kinetischen Ableitung der vollkommenen Gasgesetze benutzt werden (d. h. unter der Annahme, dass der osmo-

genauer und zuverlässiger Messungen des osmotischen Druckes verknüpft ist, würde es eine unnötige Vergeudung von Zeit und Mühe

---

tische Druck durch das Molekülbombardement der Moleküle des Gelösten hervorgerufen wird), mag es nicht ohne Interesse sein, hier eine kurze kinetische Ableitung der Differentialform von Gleichung (105) anzuschliessen. Zu diesem Zweck werde ich die von van Laar gegebene Ableitung (Sechs Vorträge, Seite 20) etwas abändern.

Betrachten wir zwei Lösungen des gleichen Gelösten im gleichen Lösungsmittel, beide unter dem äussern Druck P und voneinander durch eine Membran getrennt, die nur für die Moleküle des Lösungsmittels durchlässig ist. Nach einem Theorem von Boltzmann ist die Anzahl der Lösungsmittelmoleküle, die pro Sekunde durch die Flächeneinheit der Membran nach den beiden Richtungen diffundieren, durch die Ausdrücke gegeben:

a. Aus der verdünntern Lösung nach der konzentriertern:

$$n_w = (1 - N_w')\, e^{\frac{\lambda + P V_w}{RT}}, \tag{107}$$

b. Aus der konzentriertern nach der verdünntern Lösung:

$$n_s = (1 - N_s')\, e^{\frac{\lambda + P V_s}{RT}}. \tag{108}$$

In diesen Gleichungen bedeutet e die Basis der natürlichen Logarithmen, N_w' und N_s' sind die Molenbrüche des Gelösten in der schwächern, bzw. stärkern Lösung. V ist das Volumen der Lösung, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und λ eine Grösse, die eine Funktion der Temperatur ist und von den Masseinheiten abhängt. Indem wir dem Druck über den beiden Lösungen den passenden Wert erteilen, können wir die Zahl der Lösungsmittelmoleküle, die nach beiden Richtungen wandern, gleich machen; mit andern Worten, die beiden Lösungen werden bezüglich des Übergangs des Lösungsmittels von der einen zur andern im Gleichgewicht stehen. Unter diesen Bedingungen können die rechten Seiten der obigen Gleichungen einander gleich gesetzt werden, so dass sich die Gleichung ergibt:

$$(1 - N_w')\, e^{\frac{\lambda + P_w V_w}{RT}} = (1 - N_s')\, e^{\frac{\lambda + P_s V_s}{RT}}. \tag{109}$$

Wir wollen nun die Bedingung stellen, dass die „schwächere Lösung“ das reine Lösungsmittel, und dass die „stärkere Lösung“ eine unendlich verdünnte Lösung in diesem Lösungsmittel sein und unter dem äussern Druck P stehen soll. Unter diesen Bedingungen nimmt die obige Gleichung die Gestalt an:

$$e^{\frac{\lambda + (P + d\Pi) V}{RT}} = (1 - dN')\, e^{\frac{\lambda + PV}{RT}}. \tag{110}$$

Dividieren wir durch $e^{\frac{\lambda + PV}{RT}}$, und verwenden wir die logarithmische anstatt der exponentiellen Bezeichnungsweise, so erhalten wir Gleichung (104):

$$d\Pi = -\frac{RT}{V}\, d \ln (1 - N'). \tag{104}$$

Nachdem van Laar eine kinetische Ableitung für Gleichung (105) gegeben hat, lässt er darauf einen von ihm so genannten „rein thermodynamischen Beweis“ folgen. Ein solcher Beweis ist natürlich unmöglich, wenn wir unter „reiner Ther-

sein, die experimentelle Bestätigung in dieser Richtung zu suchen, besonders, da die Gleichung auf ebenso befriedigende Weise mittels

---

modynamik“ verstehen sollen, dass die Gleichung als eine notwendige Folge der beiden Hauptsätze der Thermodynamik und nur dieser, erwiesen werden kann. In seinen Abhandlungen über diesen Gegenstand unterscheidet van Laar nicht sorgfältig zwischen rein thermodynamischen Beziehungen und Beziehungen, die noch andere Annahmen einschliessen. Dies macht es für einen Leser, der nicht grosse Erfahrung im Gebrauch des thermodynamischen Potentials besitzt, schwierig, zu beurteilen, welche Annahmen er gerade macht, und welche Gründe er dafür hat, diese Annahmen zu machen. van Laar verfällt auch in den Irrtum, das Versagen der modernen Lösungstheorie im Gebiete der konzentrierten Lösungen einer der osmotischen Methode, die er scharf verurteilt, innewohnenden Schwäche zuzuschreiben, während er gleichzeitig mit grossem Eifer das thermodynamische Potential als die einzige Grösse empfiehlt, die imstande ist, die Aufgabe vollständig zu lösen. (Sechs Vorträge, Seite 19.) Dieser Gesichtspunkt ist durchaus ungerechtfertigt und ist zweifellos zum Teil für die Tatsache verantwortlich, dass die vielen ausgezeichneten und wertvollen Seiten der Beiträge dieses Forschers zu diesem Problem nicht die Beachtung gefunden haben, die sie verdienen. Ob wir ein System der thermodynamischen Chemie annehmen sollten, das sich auf die Entropiefunktion (wie sie von Horstmann ausgearbeitet worden ist) oder auf eines der thermodynamischen Potentiale von Gibbs oder Planck oder auf die „Fugazität“ und „Aktivität“, wie sie von Lewis definiert worden sind, oder auf den „osmotischen Druck“ und seine verwandten kolligativen Eigenschaften gründet, ist zum grössten Teil eine philosophische Frage, bei der der persönliche Faktor eine wichtige Rolle spielt. Das „beste“ System von dem einen Gesichtspunkt aus ist nicht das beste vom andern aus, und anstatt, dass wir eines dieser Systeme annehmen und die andern scharf verurteilen, sollten wir uns vielmehr freuen, dass die Probleme unserer Wissenschaft von diesen verschiedenen Gesichtspunkten aus angegriffen werden. Alle diese Systeme ruhen auf der gemeinsamen Grundlage des ersten und zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik, und jedes chemische Problem, das in Ausdrücken des einen von ihnen gelöst werden kann, kann in Ausdrücken aller gelöst werden. Ich kann daher van Laar nicht zustimmen, dass das sogenannte „osmotische“ System „auf seinen letzten Beinen läuft“ und nach wenigen Jahren abgereist sein wird.

van Laar greift auch die sogenannte „Gastheorie“ der Lösungen an, d. h. die Theorie, dass das, was wir „osmotischen“ Druck nennen, ein richtiger Druck sei, der in einer isolierten Lösung infolge des Bombardements durch die Moleküle des gelösten Stoffes besteht. In dieser Frage stimme ich der van Laarschen Anschauung weitgehend zu. Seine Darlegung der Schwierigkeiten, die eine solche Theorie mit sich bringt, ist klar und überzeugend, und ich werde daher hier nicht weiter versuchen, diese Frage zu erörtern. Im Zusammenhang hiermit ist es indessen von Interesse, an die von Willard Gibbs über diesen Punkt geteilten Ansichten zu erinnern. Bei der Besprechung (loc. cit.) des osmotischen Druckes im Falle einer Lösung A, die einen gelösten Stoff D enthält, sagt er:

„Aber wir dürfen nicht in einem irgendwie wörtlichen Sinne annehmen, dass diese Druckdifferenz den Teil des Druckes in A darstellt, der durch die D-Moleküle ausgeübt wird, denn das würde den Gesamtdruck nach dem Gesetz von Boyle und Charles berechenbar machen“.

ihrer thermodynamischen Abkömmlinge geprüft werden kann. Von diesen werden wir zuerst die Dampfdruckbeziehung betrachten. Die thermodynamische Beziehung, die den osmotischen Druck und den Dampfdruck verknüpft, ist:

$$d\Pi = -\frac{v}{V}dp. \tag{77}$$

Vereinigen wir diese Gleichung mit (104), so dass Π eliminiert wird, so erhalten wir:

$$v dp = RTd \ln N. \tag{111}$$

Wenn der Dampf als vollkommenes Gas betrachtet werden kann, können wir $v = \frac{RT}{P}$ setzen und erhalten:

$$d \ln p = d \ln N, \tag{112}$$

woraus sich durch Integration ergibt:

$$p = p_0 N, \tag{113}$$

wo p_0, die Integrationskonstante, der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels ist. Da die Ausdrücke Lösungsmittel und Gelöstes ganz willkürlich sind, können wir daher allgemein behaupten, dass der Partialdampfdruck eines beliebigen Bestandteiles einer „idealen Lösung" proportional seinem Molenbruch ist, wenn der Dampf dem Boyleschen Gesetz gehorcht. Wir haben daher in Gleichung (113) ein ausgezeichnetes Mittel, unsere fundamentale osmotische Gleichung zu prüfen.

Die nächste sich uns entgegenstellende Frage ist: Wo sollen wir nach Lösungen suchen, deren Eigentümlichkeiten sich am meisten denjenigen nähern, die wir für unsere „idealen Lösungen" angenommen haben, oder, mit andern Worten, wo können wir Lösungen finden, bei denen wir Grund haben, anzunehmen, dass wir die Molenbrüche der Bestandteile in der Lösung kennen? Unsere Aufmerksamkeit richtet sich naturgemäss auf Gemische der sogenannten „normalen" Flüssigkeiten, von denen viele Beispiele unter den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe und ihren Substitutionsprodukten zu finden sind. Diese Flüssigkeiten besitzen die Eigenschaft, sich miteinander in allen Verhältnissen zu mischen, und der Lösungsvorgang wird von geringen oder gar keinen Wärmewirkungen oder Volumänderungen begleitet, wie solche im allgemeinen notwendigerweise auftreten müssten, wenn der Lösungsvorgang von chemischen Reaktionen, wie Solvation, oder Änderung des Associations- oder Dissociationsgrades irgend welcher der Bestandteile begleitet wäre. Im allgemeinen sind die physikalischen Eigenschaften dieser Lösungen additiv in bezug auf die Bestandteile. Dieses Verhalten ist aber gerade das, das wir im Falle der „idealen" Lösung,

die wir angenommen haben, erwarten sollten. Wir können daher erwarten, experimentelle Bestätigung unserer Gleichung des osmotischen Druckes bei diesen Lösungen zu finden. Glücklicherweise liegen Zahlen in den Dampfdruckmessungen von Zawidzki und andern vor. Diese Zahlen geben in bestimmtester Weise zu erkennen, dass Gleichung (113) den Partialdampfdruck für beide Bestandteile innerhalb des ganzen Konzentrationsbereiches, von Null bis Unendlich, für etwa zwölf oder fünfzehn verschiedene Gemische[1]) zeigt. Gefrierpunktsmessungen liefern eine weitere Bestätigung der Richtigkeit unserer Grundgleichung. van Laar findet z. B., dass die „Gefrierpunktskurve“ für Lösungen von Quecksilber in Zinn innerhalb ihres ganzen Bereiches (von $t = 232{\cdot}6^0$, $N' = 0$ bis $t = -19^0$, $N' = 0{\cdot}9964$) in befriedigender Weise durch eine Gleichung dargestellt wird, die auf derselben Grundlage ruht, wie unsere Fundamentalgleichung des osmotischen Druckes.

Diese vollkommene experimentelle Bestätigung, zusammen mit dem Licht, das auf diesen Gegenstand durch die historische Kritik geworfen wird, spricht auf das überzeugendste für die Annahme der Theorie der idealen Lösung als der besten vorläufigen allgemeinen Lösungstheorie. Bevor wir uns einer eingehendern Betrachtung der Gleichungen der idealen Lösung zuwenden, wollen wir die allgemeinen Eigentümlichkeiten einer solchen Lösung klar feststellen.

1. Die Zahl der vorhandenen Molekülgattungen ist gleich der Zahl der Bestandteile.

2. Die physikalischen Eigenschaften der Lösung sind mit den physikalischen Eigenschaften ihrer Bestandteile in reinem Zustand durch die Gleichung ausgedrückt:

$$X = xN + x'N' + x''N'', \tag{114}$$

[1]) Die Gemische, die diesem Dampfdruckgesetz gehorchen, sind die folgenden: (1) $CO_2—CH_3Cl$; (2) $C_6H_{14}—C_8H_{18}$; (3) $C_2H_4Cl_2—C_6H_6$; (3) $C_2H_4Br_2—C_3H_6Br_2$; (2) $CH_3OH—C_2H_5OH$; (2) $CH_3COOC_2H_5—C_2H_5COOC_2H_5$; (2) $C_6H_6—C_6H_5CH_3$; (4) $C_6H_6—C_6H_5Cl$; (4) $C_6H_6—C_6H_5Br$; (2) $C_6H_5CH_3—C_6H_5C_2H_5$; (4) $C_6H_5CH_3—C_6H_5Cl$; (4) $C_6H_5CH_3—C_6H_5Br$; (2) $C_6H_5Cl—C_6H_5Br$.

Literaturangaben:

(1) Kuenen, Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 38 (1893).

(2) Young, Journ. Chem. Soc. **81**, 768; **83**, 68 (1903).

(3) von Zawidzki, Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 129 (1900).

(4) Linebarger, Journ. Amer. Chem. Soc. **17**, 615, 690 (1895).

Diese experimentelle Bestätigung der Theorie der idealen oder „vollkommenen“ Lösung ist in einer neuern Abhandlung von G. N. Lewis, loc. cit. hervorgehoben worden. Er hat einige Tabellen berechnet, die in äusserst schlagender Weise die ausgezeichnete Übereinstimmung der Gleichung (105) mit den experimentellen Ergebnissen, selbst in den konzentriertesten Lösungen, dartun.

wo X die in Frage kommende molekulare Eigenschaft (z. B. molekulare Wärmekapazität, Molekularvolumen, Molekularrefraktion, molekulare innere Energie usw.), x (x', x'' usw.) die molekulare Eigenschaft eines Bestandteiles in reinem Zustand und N (N', N'' usw.) seinen Molenbruch in der Lösung bedeutet.

3. Das dritte und wichtigste Charakteristikum ist dasjenige, das die thermodynamischen Beziehungen beschreibt. Die Art, dasselbe auszusprechen, hängt von dem System der Thermodynamik ab, dessen man sich bedienen will. Ich werde es deshalb in drei verschiedenen „Sprachen“ angeben.

a. Das System des Gibbsschen thermodynamischen Potentials: Nach van Laar werden die thermodynamischen Charakteristika der „idealen Lösung“ durch die Gleichung ausgedrückt:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln N, \tag{115}$$

wo μ das molekulare thermodynamische Potential eines Bestandteiles in der Lösung ist; μ_0 ist das molekulare thermodynamische Potential des gleichen Bestandteiles im reinen Zustand und N sein Molenbruch in der Lösung.

b. Das Fugazitäts-Aktivitätssystem von Lewis: Lewis verwendet ein System der thermodynamischen Chemie, das sich auf zwei Grössen gründet, die Fugazität Ψ und die Aktivität ξ, deren gegenseitige Beziehung durch die Gleichung ausgedrückt wird:

$$\Psi = \xi RT, \tag{116}$$

und die mit dem thermodynamischen Potential durch die Gleichung:

$$\mu = f(T) + RT \ln \Psi \tag{117}$$

verknüpft sind.

Nach Lewis ist die „vollkommene Lösung“ durch die Gleichung definiert:

$$\xi = \xi_0 N, \tag{118}$$

oder, was auf dasselbe herauskommt:

$$\Psi = \Psi_0 N. \tag{119}$$

Dass die Lewissche und die van Laarsche Methode der Beschreibung einer „idealen“ oder „vollkommenen“ Lösung identisch sind, lässt sich klar machen, wenn man Gleichung (119) in der Gestalt:

$$RT \ln \Psi = RT \ln \Psi_0 + RT \ln N \tag{120}$$

schreibt und mit Gleichung (117) vereinigt, wodurch man sofort Gleichung (115) erhält.

c. Das System der kolligativen Eigenschaften oder das sogenannte osmotische System. Nach diesem System wird die Be-

ziehung zwischen den kolligativen Eigenschaften der idealen Lösung und ihrer Zusammensetzung durch eine Gruppe von Gleichungen ausgedrückt, die sich aus der Gleichung:

$$d\Pi = -\frac{RT}{V} d \ln N \tag{104}$$

und ihren thermodynamischen Abkömmlingen zusammensetzt[1]).

Nachdem wir Fundamentalgleichungen für die ideale Lösung aufgestellt haben, wollen wir jetzt eine Gruppe von Gleichungen für eine solche Lösung, ähnlich unsern jetzigen Gleichungen für verdünnte Lösungen, ableiten, aber frei von allen Annahmen bezüglich der Konzentration der Lösung. Bei der Ableitung einer solchen Gruppe von Gleichungen können wir entweder von unserer Gleichung des osmotischen Druckes (104) oder von ihrem Dampfdruckabkömmling (112) ausgehen. In beiden Fällen werden wir die gleiche Gruppe von Gleichungen erhalten. Es besteht kaum ein Grund, die eine dieser Gleichungen als Ausgangspunkt der andern vorzuziehen. Jede bietet gewisse Vorteile für diesen Zweck. Bei den folgenden Ableitungen werde ich jedoch in jedem Falle von der Gleichung des osmotischen Druckes (104) ausgehen. Dieses Verfahren wird einen direkten Vergleich mit unsern entsprechenden Ableitungen für verdünnte Lösungen gestatten, und es vermeidet überdies die Notwendigkeit, die Gasphase bei der Ableitung einer Beziehung zu benutzen, die von den Eigenschaften des Dampfes unabhängig ist. Das Verfahren zur Gewinnung unserer Gruppe von Gleichungen ist sehr einfach. In jedem Falle besteht es einfach in der Verbindung der Gleichung (104) mit der passenden rein thermodynamischen Beziehung und dann im Integrieren des Resultates. Die rein thermodynamischen Beziehungen sind vom Verfasser alle in der frühern Abhandlung[2]) abgeleitet worden, auf die der Leser verwiesen sei. Der bequemern Bezugnahme wegen werden diese Gleichungen mit denselben Zahlen wie in der frühern Abhandlung bezeichnet werden. Alle Zahlen unter 100 beziehen sich auf die frühere Arbeit.

---

[1]) Hinsichtlich der oben angeführten allgemeinen Charakteristika der idealen Lösung ist zu beachten, dass obgleich im allgemeinen die Abwesenheit von Wärmewirkungen und Volumenänderungen beim Vermischen zweier Flüssigkeiten als Anzeichen für die Abwesenheit begleitender chemischer Reaktionen angesehen werden darf, das Umgekehrte nicht notwendigerweise zutrifft. Wärmewirkungen und Volumenänderungen können vorkommen und kommen zweifellos auch wirklich vor, ohne jedwede chemische Reaktion, obgleich in solchen Fällen die Wärmewirkung meistens von einer ganz andern Grössenordnung sein wird, als dort, wo der Wärmeeffekt durch eine chemische Reaktion verursacht wird.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 385 (1910).

Dampfdruck.

Wir haben diese Gleichung bereits abgeleitet, für die die integrierte Form ist:

$$p = p_0 N. \qquad (113)$$

Hierin ist p der Partialdampfdruck einer beliebigen Molekülgattung aus einer idealen Lösung, worin ihr Molenbruch N beträgt, und p_0 ist ihr Dampfdruck in reinem flüssigen Zustand bei der gleichen Temperatur. Für einen einzelnen nichtflüchtigen gelösten Stoff, dessen Molenbruch N' beträgt, kann dies auch in der Gestalt geschrieben werden:

$$\frac{\Delta p}{p_0} = N' = \frac{n'}{n + n'}. \qquad (121)$$

Wenn in einem Gemisch von etwa zwei Flüssigkeiten Polymerisation einer oder beider Komponenten oder chemische Verbindung zwischen ihnen stattfindet, so können wir offenbar von Gleichung (113) Gebrauch machen, um die genaue Natur und den Umfang jener Vorgänge zu bestimmen, wenn wir die erforderlichen Partialdampfdruckdaten kennen. Ableitungen von Gleichung (113) für besondere Fälle von Association und von chemischer Verbindung sind unlängst von Ikeda[1]) und von Dolezalek[2]) mit gutem Erfolg zur Aufklärung des chemischen Zustandes verschiedener reiner Flüssigkeiten und ihrer Gemische verwendet worden. Die Sammlung genauer und zuverlässiger Dampfdruckdaten ist von der grössten Wichtigkeit für eine klarere und vollständigere Kenntnis der Natur der Lösungen. Aus Gründen, die ich an anderer Stelle angeführt habe, ist die Dampfdruckgleichung diejenige Beziehung, die am besten als Grundlage für den experimentellen Angriff der Probleme der konzentrierten Lösungen dienen kann.

Die Gefrierpunktsgleichung.

Wenn wir die rein thermodynamische Gleichung:

$$d\Pi = \frac{-L_F dT}{V T_F} \qquad (82)$$

mit unserer Fundamentalgleichung:

$$d\Pi = \frac{-RT}{V} d \ln N \qquad (104)$$

---

[1]) J. Coll. Sc. Imp. Univ. Tokyo **25**, Art. 10 (1908).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 730 (1908); siehe auch Möller, daselbst **69**, 449 (1909).

verbinden, so dass Π eliminiert wird, so erhalten wir die gewünschte Gleichung[1]):

$$dT_F = \frac{RT_F^2}{L_F}\frac{dN}{N} = \frac{-RT_F^2}{L_F}\frac{dN'}{N}. \qquad (122)$$

Für sehr verdünnte Lösungen können wir natürlich die Gefrierpunktserniedrigung Δt_F anstatt $-dT_F$ und $\frac{n'}{n}$ anstatt $\frac{dN'}{N}$ substituieren, und wir erhalten dann das bekannte Raoult-van 't Hoffsche Gesetz für die Gefrierpunktserniedrigung in verdünnter Lösung:

$$T_0 - T_F = \Delta t_F = \frac{RT_0^2}{L_F}\frac{n'}{n}. \qquad (124)$$

Es ist indessen ratsamer, unsere Differentialgleichung zu integrieren und so eine allgemeine Gleichung für eine ideale Lösung beliebiger Konzentration zu erhalten. Bevor wir dies tun, wollen wir in Gleichung (122) die folgenden Substitutionen vornehmen:

$$T_0 - \Delta t_F = T_F, \quad 1 - N' = N \quad \text{und:} \quad -d(\Delta t_F) = dT_F,$$

wo Δt_F die Gefrierpunktserniedrigung in Celsiusgraden und T_0 der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels auf der absoluten Skala ist. Das gibt uns:

$$\frac{dN'}{d(\Delta t_F)} = \frac{L_F(1 - N')}{R(T_0 - \Delta t_F)^2}. \qquad (125)$$

Um zu integrieren, müssen wir zuerst L_F als Funktion von Δt_F ausdrücken, was durch die folgende rein thermodynamische Gleichung geschieht:

$$L_F = L_{F_0} - \Delta C_{P_0}\Delta t_F + {}^1/_2\alpha(\Delta t_F)^2 - {}^1/_3\beta(\Delta t_F)^3 + \ldots \qquad (85)$$

In dieser Gleichung ist L_{F_0} die molekulare Schmelzwärme des reinen Lösungsmittels bei seinem Gefrierpunkt T_0, ΔC_{P_0} ist die begleitende Zunahme der Wärmekapazität des Systems, und α, β, usw. sind Konstanten, die die Abhängigkeit von ΔC_P von der Temperatur ausdrücken.

Verbinden wir (85) mit (125), so erhalten wir schliesslich:

$$\frac{dN'}{d(\Delta t_F)} = \frac{[L_{F_0} - \Delta C_{P_0}\Delta t_F + {}^1/_2\alpha(\Delta t_F)^2](1 - N')}{R(T_0 - \Delta t_F)^2}. \qquad (126)$$

---

[1]) Diese Gleichung wurde von Boldingh (loc. cit. S. 61) in der folgenden Gestalt erhalten:

$$\frac{L_F dT}{RT_F^2} = \left(\frac{1}{1-N'} + 2aN'\right)dN',$$

wo a die in Fussnote auf S. 547 auseinandergesetzte Bedeutung hat. Boldingh integrierte die Gleichung unter der Annahme, dass L_F von T unabhängig ist.

Diese Gleichung kann jetzt integriert werden. Eine bequeme Art, dies auszuführen, besteht darin, die Gleichung in eine Potenzreihe der gewünschten Variablen durch Anwendung des Mac Laurinschen Theorems direkt auf die Differentialgleichung zu integrieren, wobei die Reihe nur so weit geführt wird, als es die Genauigkeit der experimentellen Daten für den besondern, betrachteten Fall rechtfertigt. Wenn z. B. im Falle wässeriger Lösungen Δt_F auf 0·001° bekannt ist, so sind für Werte von Δt_F, welche 7° nicht übersteigen, die Glieder mit α, β, usw. zu vernachlässigen, und die Anwendung des Mac Laurinschen Theorems gibt uns die Gleichungen[1]):

$$N' = \frac{L_{F_0}}{RT_0^2}\left[\Delta t_F - \tfrac{1}{2}\left(\frac{L_{F_0}}{RT_0^2} + \frac{\Delta C_{P_0}}{L_{F_0}} - \frac{2}{T_0}\right)(\Delta t)^2\right], \quad (127)$$

und:

$$\Delta t_F = \frac{RT_0^2}{L_{F_0}}\left[N' + \tfrac{1}{2}\left(1 + \frac{RT_0^2 \Delta C_{P_0}}{\cdot L_{F_0}} - \frac{2RT}{L_{F_0}}\right)N'^2\right], \quad (128)$$

da die übrigen Glieder in der Entwicklung bedeutungslos sind.

Wenn wir wünschen, die Gefrierpunktskurve über ein beträchtliches Temperaturbereich zu verfolgen, ist das allgemeine Integral von Gleichung (125) vorteilhafter. Das allgemeine Integral ist:

$$\left.\begin{aligned} R\ln(1-N') = (\Delta C_{P_0} - \alpha T_0)\ln\frac{T_0 - \Delta t_F}{T_0} + \frac{L_F}{T_0} \\ - \frac{L_{F_0} - (\Delta C_{P_0} - \alpha T_0)\Delta t_F - \tfrac{1}{2}\alpha\Delta t_F^2}{T_0 - \Delta t_F}. \end{aligned}\right\} \quad (129)$$

Gleichungen von diesem allgemeinen Charakter sind von mehrern Beobachtern[2]) abgeleitet worden, und die entsprechenden theoretischen Kurven sind mit guter Übereinstimmung für eine Reihe von Systemen mit den experimentellen Kurven verglichen worden. Bei diesen Vergleichen sind indessen die Konstanten der theoretischen Gleichung aus den Gefrierpunktsdaten selbst ausgewertet worden, so dass die Übereinstimmung einen grossen Teil ihrer Bedeutung verliert.

---

[1]) Die Anwendung von Gleichung (127) auf die Daten für wässerige Lösungen und die Deutung der erhaltenen Ergebnisse sind vom Verfasser in einer frühern Abhandlung erörtert worden [Washburn, Technology Quarterly **21**, 370 (1908)]. Diese Anwendung ist unter der Annahme vorgenommen worden, dass das Molekulargewicht des flüssigen Wassers gleich 18 ist. Obgleich die unter dieser Annahme erhaltenen Resultate bis zu 1-molarer Konzentration ziemlich befriedigend waren, so ist klar, dass ein vollständiges Studium des Verhaltens wässeriger Lösungen vom Standpunkt der Gesetze der idealen Lösung den Associationsgrad des Lösungsmittels berücksichtigen muss. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung sind jetzt in diesem Laboratorium im Gange.

[2]) Z. B. van Laar (Versl. K. Akad. van Wet. Amsterdam 1903 unI 1904; mehrere Abhandlungen). Roozeboom („Das heterogene Gleichgewicht" **2**, 267 ff.) und Yamamota (Journ. Coll. Sci. Univ. Tokyo **25**, Art. II, 1908).

Die Siedepunktsgleichung.

Durch Vereinigen der rein thermodynamischen Gleichung:

$$d\Pi = \frac{L_V d T_B}{V T_B}, \tag{90}$$

mit Gleichung (104), so dass Π eliminiert wird, erhalten wir die gewünschte Gleichung:

$$d T_B = \frac{R T_B^2}{L_V} \frac{dN'}{N}, \tag{130}$$

die für sehr verdünnte Lösungen die Gestalt annimmt:

$$T_B - T_{B_0} = \Delta t_B = \frac{R T_{B_0}^2}{L_V} \frac{n'}{n}. \tag{131}$$

Um die Differentialgleichung (130) zu integrieren, müssen wir nur L_V als Funktion der Temperatur ausdrücken. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik gibt uns die strenge Gleichung:

$$\frac{dL_V}{dT} = c_p - C_P + \frac{L_V}{T} - \frac{L_V}{T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \tag{132}$$

mittels deren wir den Temperaturkoeffizienten von L_V berechnen können. Wenn der Dampf sich wie ein vollkommenes Gas verhält, so nimmt diese Gleichung die Gestalt an:

$$\frac{dL_V}{dT} = \Delta C_P,$$

und die Methoden der Integration der Gleichung (130) werden in jeder Beziehung denjenigen vollkommen ähnlich, die in dem vorhergehenden Abschnitt im Falle der Gefrierpunktsgleichung befolgt worden sind. Die schliesslich gefundenen Gleichungen haben dieselbe Form wie die entsprechenden für die Gefrierpunktserniedrigung.

Chemisches Gleichgewicht.

Zwei Beispiele werden ausreichen, um die Methode der Ableitung der Gesetze, die das chemische Gleichgewicht in der idealen Lösung regeln, zu illustrieren. Das Gleichgewicht sei durch die Gleichung:

$$aA + bB + \cdots \rightleftarrows mM + nN + \cdots \tag{134}$$

ausgedrückt.

a. Der Einfluss der Konzentration. Die rein thermodynamische Gleichung für die Wirkung der Konzentration auf das chemische Gleichgewicht in einer flüssigen Phase bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ist:

$$-aV_A d\Pi_A - bV_B d\Pi_B - \cdots + mV_M d\Pi_M + nV_N d\Pi_N + \cdots = 0. \tag{30a}$$

Nach Gleichung (104) ist der osmotische Druck für jede an dem Gleichgewicht beteiligte Substanz:

$$V_X d\Pi_X = -RTd \ln N_X. \tag{135}$$

Durch Kombination dieser beiden Gleichungen erhalten wir die Beziehung:

$$\frac{N_A^a \cdot N_B^b \dots}{N_M^m \cdot N_N^n \dots} = K_N, \tag{136}$$

wo K_N eine Konstante ist. Dieser Ausdruck unterscheidet sich von dem Guldberg-Waageschen Gesetz nur durch die Substitution des Molenbruches N an Stelle der Volumenkonzentration C. Gleichung (136) war schon im Jahre 1887 von Planck[1]) erhalten worden, und die Gründe für die Annahme derselben an Stelle der Guldberg-Waageschen Form und für den Ausdruck der Zusammensetzung von Lösungen durch Molenbrüche anstatt durch Mole pro Liter sind von ihm zur gleichen Zeit klar ausgesprochen worden.

b. Der Einfluss der Temperatur. Die rein thermodynamische Beziehung ist:

$$\left.\begin{aligned} -aV_A d\Pi_A - bV_B d\Pi_B - \cdots + mV_M d\Pi_M \\ + nV_N d\Pi_N + \cdots = \frac{Q_R dT}{T} \end{aligned}\right\}. \tag{38a}$$

Durch Verbinden dieser Gleichung mit den Gleichungen (136) und (135) und Einführen des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik erhalten wir die Gleichung:

$$\frac{d \ln K_N}{dT} = \frac{U}{RT^2}, \tag{137}$$

welche identisch ist mit dem van 't Hoffschen Gesetz mit der Substitution von K_N an Stelle der Guldberg-Waageschen Konstante K_C. Im allgemeinen kann gesagt werden, dass die Gesetze für das chemische Gleichgewicht in einer idealen Lösung aus unsern jetzigen Gesetzen der verdünnten Lösung erhalten werden können, indem man Molenbrüche an die Stelle von Volumenkonzentrationen setzt. Dies gilt auch für das heterogene Gleichgewicht. Das Gesetz des Löslichkeitsproduktes für eine gesättigte Lösung des gelösten Stoffes BC, der in B und C dissociiert, wird z. B.[2]):

$$N_B \cdot N_C = \text{konst.} = K_S. \tag{138}$$

---

[1]) Wied. Ann. **32**, 489 (1887).

[2]) Dasselbe wird durch Verbindung von Gleichung (51) und (104) erhalten. Es schliesst das Massenwirkungsgesetz [d. i. Gleichung (136)] nicht ein, welches gewöhnlich als die Grundlage für die Ableitung des Gesetzes des Löslichkeitsproduktes angenommen wird. Diese Tatsache, auf welche in der vorhergehenden Abhandlung aufmerksam gemacht wurde, ist in allen Lehrbüchern der physikalischen Chemie übersehen worden, obgleich sie schon 1887 von Planck bewiesen worden ist (loc. cit. Anm. 1).

Schlussbetrachtung.

Damit bei der Durchsicht der vorhergehenden Seiten nicht der Eindruck erweckt werde, als sei das Problem einer befriedigenden allgemeinen Lösungstheorie als vollkommen gelöst zu erachten, wird es gut sein, für einen Augenblick in allgemeiner Weise die charakteristischen Eigentümlichkeiten der Theorie der idealen Lösung hinsichtlich ihrer Vor- und Nachteile, als Grundlage für eine allgemeine Lösungstheorie betrachtet, zu untersuchen. Wenn sie mit der Theorie der verdünnten Lösungen verglichen wird, müssen wir anerkennen, dass sie einen deutlichen und bestimmten Schritt nach vorwärts darstellt. Eine Forderung, die an eine befriedigende allgemeine Lösungstheorie gestellt werden muss, ist, dass sie die Tatsachen innerhalb des gesamten Konzentrationsbereiches wenigstens für einen Lösungstypus darzustellen imstande sei. Diese Forderung wird durch die Theorie der idealen Lösung erfüllt, und wir können ziemlich sicher sein, dass eine Abweichung von den Forderungen dieser Theorie in einem gegebenen Fall auf physikalischen oder chemischen Ursachen beruht und einer physikalischen oder chemischen Erklärung fähig ist, und dass sie nicht das Resultat von Bemühungen darstellt, eine Gruppe von unvollkommenen Gesetzen anzuwenden, die für keine Art von konzentrierten Lösungen, ganz einerlei, wie einfach ihre Natur ist, gelten, und von denen eine Gültigkeit auch gar nicht erwartet werden kann.

Der Erfolg der Theorie der idealen Lösung als Mittel zur Beleuchtung der Vorgänge, die sich in Lösungen abspielen, ist schon an mehrern Beispielen dargetan worden. Im Falle mehrerer Lösungen, die anscheinend ein den Forderungen der Theorie widersprechendes Verhalten aufweisen, hat Dolezalek[1]) gezeigt, dass vollkommene Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch besteht, wenn die Annahme gemacht wird, dass eine einfache Verbindung durch die beiden Bestandteile gebildet wird, oder dass einer derselben teilweise associiert ist. Im Falle von Aceton und Chlorform z. B. genügte die Annahme einer einzigen Verbindung $CHCl_3 . (CH_3)_2CO$ und die Einführung der entsprechenden Gleichgewichtskonstante in die Gleichungen, um vollständige Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch hervorzubringen. Es ist richtig, dass der Wert der Konstante aus den Dampfdruckdaten selbst berechnet worden war, aber in einer neuern Abhandlung[1]) hat Möller gezeigt, dass die Werte solcher Konstanten unabhängig von den Dampfdruckdaten der betrachteten Lösung erhalten

[1]) Anmerkung S. 554.

werden können, und dass sie daher die ihnen zugeschriebene physikalische Bedeutung besitzen und nicht einfach empirische Konstanten einer Interpolationsformel sind.

In allen von Dolezalek untersuchten Fällen fand er, dass Übereinstimmung zwischen Versuch und Theorie auftritt, wenn die Annahme gemacht wird, dass das, was als Abweichung von der Theorie erschien, einfach von der Tatsache herrührt, dass die als Molenbrüche der beiden Bestandteile in der Lösung angenommenen Zahlen unrichtig sind, so dass, wenn die richtigen Molenbrüche verwendet werden, die scheinbare Abweichung verschwindet. Wenn die Annahme gerechtfertigt wäre, dass alle Lösungen in Wirklichkeit ideale Lösungen sind, und dass die scheinbaren Ausnahmen nur auf unsere unzureichende Kenntnis der Zahl und Art der verschiedenen, vorhandenen Molekülgattungen und ihrer resp. Molenbrüche zurückzuführen sind, dann würde die Theorie der idealen Lösungen eine allgemeine Theorie darstellen, die alle Lösungen und alle Konzentrationen umfasste und uns in den Stand setzte, genau festzustellen, was in chemischer Beziehung vor sich geht, wenn die Lösung aus ihren Bestandteilen gebildet wird. Leider ist dies nicht der Fall, denn es kann leicht mathematisch gezeigt werden, dass wenn gewisse Flüssigkeiten miteinander eine ideale Lösung bilden, sie in allen Verhältnissen mischbar sein müssen. Die Lösungen eines Systemes, das aus zwei oder mehr miteinander im Gleichgewicht stehenden flüssigen Phasen besteht, können daher nicht durch die Gesetze der idealen Lösung beherrscht werden. Überdies sind diese Ausnahmen nicht nur scheinbare, sondern wirkliche, und sie lassen sich nicht auf Grund von Association, Dissociation oder chemischer Verbindung erklären. Die Erklärung muss in einer radikalen Verschiedenheit der physikalischen Natur des Mediums gesucht werden.

Um durch einen extremen Fall eine Illustration zu geben, wollen wir ein System betrachten, das aus einer Lösung von Benzol in Quecksilber und einer Lösung von Quecksilber in Benzol, beide Lösungen miteinander im Gleichgewicht stehend, zusammengesetzt ist. Der Dampfdruck des Benzols aus der Quecksilberschicht ist gleich seinem Dampfdruck aus der Benzolschicht, und dennoch ist der Molenbruch des Benzols in der Quecksilberschicht wahrscheinlich so klein, dass wir es durch keinerlei analytische Mittel zu entdecken imstande wären, während er in der Benzolschicht innerhalb der Grenzen unseres Messvermögens gleich 1 ist. Die Gleichheit der Dampfdrucke aus den beiden Schichten kann daher nur auf dem Umstand beruhen, dass die Natur des Mediums zwischen den Molekülen des Quecksilbers derart ist, dass es die Benzol-

moleküle nur mit der grössten Schwierigkeit durchdringen können. Diese Wirkung der physikalischen Natur des Mediums gehört daher zu denjeigen, welche bei allen Anwendungen der Theorie der idealen Lösung in Betracht gezogen werden müssen. Damit die Gesetze der idealen Lösung anwendbar seien, darf die Natur des Mediums oder das Kräftefeld, in dem sich die Moleküle in der Lösung befinden, nicht sehr verschieden von demjenigen der reinen Flüssigkeit selbst sein. Obgleich dies die Nützlichkeitssphäre der Theorie einigermassen einschränkt, so bleibt doch noch eine grosse Anzahl von Fällen übrig, in denen sie sich vom grössten Wert bei der Aufklärung der chemischen Natur von Lösungen erweisen sollte. Selbst in Fällen, in denen die Theorie wegen der eintretenden radikalen Änderung der physikalischen Natur des Mediums nicht auf alle Konzentrationen ausgedehnt werden kann, können wir dennoch hoffen, mit ihrer Hilfe in Lösungen von mässiger Konzentration wertvolle Ergebnisse zu erhalten. Jedenfalls glaube ich, dass die Theorie der idealen Lösung diejenige ist, welche als Grundlage der Bezugnahme, Klassifikation und Interpretation der Lösungen[1]) betreffenden experimentellen Daten gewählt werden sollte, an Stelle unserer jetzigen Theorie der unendlich verdünnten Lösungen, welche ein spezieller, obgleich sehr wichtiger Fall der erstern Theorie ist.

[1]) Das Studium wässeriger Lösungen vom Standpunkte dieser Theorie aus ist jetzt im hiesigen Laboratorium nach einer Anzahl verschiedener Methoden im Gange.

Urbana, Illinois. Laboratory of Physical Chemistry
University of Illinois. 1. Febr. 1910.

Über die Schmelztemperatur der Körner des Salols.

Von

P. Pawlow.

(Eingegangen am 11. 6. 10.)

1.

Zur Beurteilung der Grösse von Körnern, die bei gegebener Temperatur schmelzen können, habe ich bei meinen ersten Versuchen[1]) Messungen der maximalen (der Grösse nach) Tropfen unterkühlten Salols ausgeführt: nachdem das Plättchen mit Körnern im Thermostat durchwärmt war, wurde es bis zur Stubentemperatur abgekühlt, und das Schmelzen der Körner fixierte sich dank der Unterkühlung des Salols. Durch das Mikroskop war das typische Bild zu sehen: unter den nicht geschmolzenen Körnern waren Tropfen von verschiedener Grösse zerstreut.

Indem ich weitere Beobachtungen über die Schmelzung machte, begann ich eine immer kleinere Ausbeute an Tropfen zu bekommen; und endlich hörten die Tropfen bei thermischen Bedingungen, bei denen früher die Tropfenbildung sehr bedeutend war, ganz zu erscheinen auf, oder sie erschienen zuweilen auf einmal kapriziös in einer sehr geringen Anzahl.

Nachdem ich die Ursache dieser Erscheinung vielmal fruchtlos zu ergründen versuchte, kam ich zur Überzeugung, dass der Ursprung solch eines unverhofften Verhaltens der Körner in der Atmosphäre des Laboratoriums zu suchen sei, die nach zahlreichen Manipulationen bei der Zerstäubung des Stoffes sich mit Salol angesteckt erwies[2]).

Wenn die Körner tatsächlich schmolzen, und die Flüssigkeit beim Abkühlen kristallisierte, so müssen unter den Körnern statt der Tropfen Kristalle zerstreut liegen. Ich musste deshalb bei der Untersuchung des aus dem Thermostat herausgenommenen Plättchens meine verdoppelte Aufmerksamkeit auf die Form der Körnchen wenden. Meine Voraussetzungen erwiesen sich als richtig. Das mit Splittern von unregelmässiger Form beladene Plättchen war immer, nach dem Erwärmen

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 1 (1908).

[2]) Siehe W. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 289 (1897).

bei passender Temperatur im Thermostat, mit einer bedeutenden Zahl von Kristallen bedeckt. Deswegen organisierte ich statt des Nachzählens der Maximaltropfen Beobachtungen über Maximalkristalle. Auf diese Weise entstand die Methode, mit deren Hilfe das Material des vorliegenden Aufsatzes bearbeitet wurde.

2.

Die Experimente wurden in folgender Weise eingerichtet.

Das Plättchen mit Körnern wurde in einem Thermostat unter Bedingungen, die in meinem ersten Aufsatze beschrieben sind, durchwärmt. Bei lange währendem Erwärmen, das bei manchen Experimenten bis 5 Stunden dauerte, blieben die Temperaturschwankungen des Thermostats innerhalb 0·2°. Das angewärmte Plättchen wurde aus dem Thermostat herausgeholt und durch das Mikroskop untersucht. Die Kristalle, die sich auf dem Plättchen nach dem Schmelzen gebildet hatten, wurden mittels Leitz Okularmikrometer (bei Hartnacks Objektiv Nr. 7) gemessen. Bei der Untersuchung des Plättchens durch das Mikroskop bestand unsere Aufgabe jedesmal in der Grössenbestimmung des Maximalkristalles, der sich als das Ergebnis der Schmelzung und der darauf folgenden Kristallisation bildete. Da die Salolkristalle die rhombische oder sechskantige Form haben, so waren sie leicht von den Körnern mit unregelmässiger Form, die keine Schmelzung erlitten hatten, zu unterscheiden. Unter die Körner, mit denen das Plättchen geladen wurde, gerieten manchmal zufällig auch ganze Kristalle; die Flächen der letztern waren aber immer mit komplizierten Reliefornamenten bedeckt, so dass die alten Kristalle ohne Mühe von den neu gebildeten zu unterscheiden waren.

Um aus den Ergebnissen der Beobachtungen die Elemente der Wärmeleitung und Schmelzungsgeschwindigkeit auszuschliessen und für die gegebene Temperatur die maximale Grösse des Kristalles, der noch zu schmelzen fähig war, zu erhalten, stellte ich eine Reihe von Experimenten bei gegebener Temperatur auf, wobei die Zeitdauer der Erwärmung des Plättchens verschieden war und mit jedem Experimente immer mehr ausgedehnt wurde. Es erwies sich dabei, dass die Grösse des maximalen Kristalles mit der Zeitdauer der Erwärmung des Plättchens wächst, bei einer Erwärmungsdauer von 2 bis 3 Stunden eine gewisse Grenzgrösse erreicht und bei weiterdauerndem Erwärmen sich verkleinert oder bei einem Grenzmaximum stehen bleibt. Dieses Maximum halte ich für die Grenzgrösse des Kristalles, der bei den Versuchstemperaturen noch schmelzen kann.

Die Versuche wurden an käuflichem Salol, das keiner Umkristallisation unterzogen war, vorgenommen. Wie schon in meinem ersten Aufsatze hingewiesen wurde, hat das käufliche Salol eine tief und eine hochschmelzende Portion. Die tiefschmelzende Portion wurde innerhalb 34·8—37·8° untersucht. In den folgenden Tabellen ist die Grösse des Kristalles durch die Grösse des von dem Kristalle eingenommenen Flächeninhaltes ausgedrückt, die leicht bestimmt werden konnte dank der rhombischen oder sechseckigen Form der Kristalle.

34·8°

Zeitdauer des Erwärmens	40 Min.	1 Std.	1 Std. 20 Min.	1 Std. 30 Min.	2 Std.	2 Std. 30 Min.	3 Std.	4 Std.	4 Std.
Die Grösse des maxim. Kristalles in $q\,\mu$	64	192	210	100	192	228	168	80	144

35·8°

Zeitdauer des Erwärmens	30 Min.	1 Std. 10 Min.	1 Std. 25 Min.	1 Std. 30 Min.	2 Std. 25 Min.	3 Std.	4 Std.	5 Std.
Die Grösse des maxim. Kristalles in $q\,\mu$	36	192	400	256	256	432	360	408

36·8°

Zeitdauer des Erwärmens	30 Min.	1 Std. 20 Min.	1 Std. 50 Min.	2 Std.	2 Std. 25 Min.	2 Std. 30 Min.	3 Std.	3 Std. 30 Min.	4 Std. 30 Min.
Die Grösse des maxim. Kristalles in $q\,\mu$	168	256	192	196	192	625	400	560	352

37·8°

Zeitdauer des Erwärmens	30 Min.	1 Std.	1 Std. 30 Min.	2 Std.	2 Std. 30 Min.	2 Std. 45 Min.	3 Std.	4 Std.	5 Std.
Die Grösse des maxim. Kristalles in $q\,\mu$	252	256	480	1216	1296	400	576	400	520

Aus den Tabellen ist zu ersehen, dass der maximale, bei 37·8° gebildete Kristall einen Flächeninhalt von 1296 $q\,\mu$, der maximale, bei 34·8° gebildete, einen Flächeninhalt von 228 $q\,\mu$ hatte. Die Höhe der Kristalle auszumessen war unmöglich. Man konnte aber zu dem Urteile kommen, dass der erste vielmal dicker war als der zweite, da jener dunkler, dieser ganz durchsichtig war.

3.

Aus den Versuchen mit der tiefschmelzenden Portion ergab es sich, dass es notwendig ist, das Plättchen ungefähr 2½ Stunden zu wärmen,

um die maximale Grösse des Kristalles, der die Grenze der Schmelzbarkeit der Körner charakterisiert, zu erhalten. Deswegen unternahm ich Versuche mit lange dauerndem, isothermischem Erwärmen von Körnern der hochschmelzenden Portion, da diese Portion uns die wichtigsten Beweisstücke für theoretische Berechnungen liefert. Bei den Beobachtungen über die Schmelzung von Körnern der hochschmelzenden Portion nehme ich die Grösse des minimalen unveränderten (nicht geschmolzenen und nicht umkristallisierten) Körnchens als die Konstante an, welche die Grenze der Veränderlichkeit der Körner charakterisieren kann. Zur Bestimmung der wirklichen Grösse dieser Konstante war ebenso wie im vorigen Falle eine Reihe von Beobachtungen bei immer wachsenden Erwärmenperioden angestellt. Die Ergebnisse der Versuche sind in den folgenden Tabellen angeführt:

39°

Zeitdauer des Erwärmens	50 Min.	1 Std. 30 Min.	2 Std. 20 Min.	3 Std.	4 Std.	5 Std.
Die Grösse des minimalen unverändert gebliebenen Kornes in $q\mu$	128	144	200	200	200	200

40°

Zeitdauer des Erwärmens	8 Min.	1 Std. 15 Min.	2 Std. 30 Min.	3 Std. 10 Min.	4 Std. 10 Min.	5 Std. 10 Min.
Die Grösse des minimalen unverändert gebliebenen Kornes in $q\mu$	64	384	392	432	416	418

41°

Zeitdauer des Erwärmens	1 Std.	1 Std. 30 Min.	3 Std.	4 Std.	5 Std.	5 Std.
Die Grösse des minimalen unverändert gebliebenen Kornes in $q\mu$	1296	1360	1360	1440	1328	1360

Aus den Tabellen ist zu ersehen, dass bei 39° die Körner von $200\,q\mu$, bei 41° diejenigen von $1328\,q\mu$ unverändert bleiben. Ein Experiment mit zweimal umkristallisierten Salolkörnern aufgestellt, gab bei dreistündigem Erwärmen für 39° $-216\,q\mu$, für 40° $-400\,q\mu$.

Grobe Kristalle, z. B. von 1 mm, schmelzen bei 41·8° ziemlich schnell.

4.

Die für die hochschmelzende Portion erhaltenen Zahlen ermöglichen es, über den Einfluss, welchen die Grösse der spezifischen Oberfläche auf die Schmelzungstemperatur ausübt, zu urteilen. Die Höhe des

Kornes von 200 $q\,\mu$, das bei 39° unverändert blieb, konnte nicht gemessen werden, aber nach seinen optischen Eigenschaften urteilend, war sie bedeutend kleiner als seine Länge und Breite, die gleich 14 μ waren. Es sei die Höhe des Kornes gleich 5 μ. Mittels einfacher arithmetischer Berechnung kann man den Schluss ziehen, dass die Oberfläche der aus Kristallen von 1 cmm bestehenden Masse 113 mal kleiner ist, als die Oberfläche eben solch einer Masse, bestehend aus prismatischen Kristallen von 1000 c-μ (200 $\times$ 5) ein jeder. Nimmt man an, dass die Höhe des Kornes nicht 5 μ, sondern 10 μ war, so ist das Verhältnis der genannten Flächen gleich 80. Tatsächlich lag die Höhe des Kornes vermutlich zwischen 5 μ und 10 μ. Deshalb kann man für die annähernde Durchschnittsberechnung annehmen, dass das obengenannte Oberflächenverhältnis sich durch die Zahl 100 ausdrückt.

Wenn also die spezifische Oberfläche der Masse durch Zerstückelung um das 100 fache sich vergrössert, so sinkt ihre Schmelzungstemperatur auf 41·8 — 39°, d. h. um 2·8°.

Mit der Temperatur sinkt auch die Schmelzwärme des feinkörnigen Salols. Das Sinken der Schmelzwärme kann nach der von mir gegebene Formel[1])

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{Q_2}$$

berechnet werden, wo T_1 und T_2 die Schmelztemperatur, Q_1 und Q_2 die latente Schmelzwärme der grob- und feinkörnigen Masse sind.

Die Schmelzwärme des grobkörnigen Salols blieb mir unbekannt. Wenn man für sie die Kalorienzahl zwischen 15 und 80 gelten lässt, so ist das Sinken der Schmelzwärme gleich 0·9 ‰, d. i., es liegt unterhalb der zulässigen Beobachtungsfehler und kann folglich auf experimentellem Wege nicht aufgedeckt werden.

[1]) Koll.-Zeitschr. **7**, 39 (1910).

Odessa.

Oberflächenwirkung des Glases bei Dampfdichtebestimmungen.

Von

K. Drucker und G. Ullmann.

(Mit 18 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 7. 10.)

Wie vor einiger Zeit[1]) mitgeteilt wurde, erhob sich bei dem Versuche, die Berechnung von Komplexgleichgewichten von Dämpfen an dem in der Literatur vorhandenen Zahlenmaterial durchzuführen, der Verdacht, dass in gewissen Temperatur- und Druckgebieten die Oberflächenkondensation des Dampfes an der Glaswand einen merklichen Fehler der Messungsergebnisse verursacht haben könnte. Ein solcher Einfluss wird bei verschiedenen Stoffen verschieden stark zur Geltung kommen, und besonders gross wird er vermutlich dann sein, wenn zwischen dem untersuchten Stoffe und der Gefässwand chemische Beziehungen bestehen, wie zwischen Glas und Wasser. Klein wird er dagegen sein, wenn solche chemische Verwandtschaft keine Rolle spielt. Dieser Fall wird vorliegen, wenn man permanente Gase in Glas untersucht.

Dass viele Gase an Glas nicht in merklichem Betrage verdichtet werden, zeigen, ausser der kürzlich publizierten Untersuchung von Scheel und Heuse[2]) über das MacLeodsche Manometer, die Atomgewichtsbestimmungen von Gasen, die in den letzten Jahren ausgeführt wurden und bei verschiedenen Arbeitsmethoden zu übereinstimmenden Resultaten gekommen sind.

Um die Abweichung der Gase vom Aggregatzustand zu eliminieren, extrapoliert man nach verschiedenen Verfahren auf den Druck Null und ermittelt das wahre Atomgewicht aus dem so gewonnenen Grenzwerte des Druckvolumenproduktes.

Durch ein solches Extrapolationsverfahren versuchten Ramsay und Steele[3]), aus Dampfdichtemessungen die genauen Molargewichte

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 616 (1909).

[2]) Ber. d. Deutsch. Physik. Ges. **6**, 785 (1908). Über das *HCl*-Gas siehe Gray und Burt, Journ. Chem. Soc. **95**, 1641 (1909).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 348 (1903).

von Kohlenstoffverbindungen zu ermitteln. Sie fanden aber, dass die für den Nulldruck berechneten Dichten ihren Molargewichten nicht streng proportional waren, wenn diese aus den Atomgewichten der sie zusammensetzenden Elemente berechnet wurden. Es zeigte sich vielmehr, dass jene zu gross waren. Die Abweichung betrug bis 0·54 °/₀ und war, wenn die untersuchten Substanzen in homologen Reihen angeordnet werden, um so grösser, je höher der Siedepunkt einer Substanz lag. Wie die Verfasser selbst angeben, kann diese Tatsache nur durch eine der folgenden Annahmen erklärt werden, wenn man an Avogadros Prinzip unbedingt festhält.

Erstens: die Versuchsmethoden gaben nicht genaue Resultate. Da aber zwei unter gleichen Bedingungen angestellte Versuche im ungünstigsten Falle mit einer Genauigkeit von $^1/_{1900}$ übereinstimmten, ist diese Erklärung wohl nicht zutreffend[1]).

Zweitens: die untersuchten Dämpfe enthielten selbst bei niedern Drucken gewisse Molekülkomplexe. Diese Erklärung wählten Ramsay und Steele, wobei sie die Versuchsergebnisse als Stütze einer von Ramsay, de Heen und Traube vertretenen Theorie betrachteten, nach welcher „auch oberhalb des kritischen Punktes keine völlige Identität zwischen Gas- und Flüssigkeitsmolekül erreicht werde, sondern diese sich nur allmählich vermischten". Die erwähnten Molekularkomplexe wären also als „liquidogen", d. h. als Flüssigkeitsmoleküle, zu betrachten, eine Annahme, die mit der, dass die Dämpfe nicht ideale Gase sind, gleichbedeutend sind.

Drittens wäre es möglich, die Versuchsergebnisse durch die Adsorption eines Häutchens an der Glaswand zu erklären. Ramsay und Steele verwarfen diese Erklärung, die eigentlich am nächsten lag, da eine derartige Adsorptionserscheinung bisher nur bei Wasser beobachtet worden sei[2]).

---

[1]) In der Tat ist auch ein hierher gehöriger Einwand, den Haupt macht, wie später ausgeführt wird, nicht stichhaltig. Vergl. Haupt, Dissertation, Königsberg 1904, S. 43.

[2]) Bei Wasser hatten Macalusa und Grimaldi (Atti Acc. Linc. III. Serie, Transunti, Volume VI, 1882, S. 261) die Dampfdichte nach der Dumasschen Methode in zwei Ballons bestimmt, in welchen das Verhältnis Oberfläche/Volumen sehr verschieden war, und in der Tat eine erhebliche Adsorption gefunden. Auch aus Versuchen von Warburg und Ihmori [Wied. Ann. **27**, 498 (1886)] und Wüllner und Grotrian [Wied. Ann. **11**, 545 (1880)] ist zu schliessen, dass die Glasoberfläche durch Adsorption ein Wasserhäutchen festhält. Weitere Literatur bei Freundlich, Kapillarchemie, S. 266; ferner Guye, Compt. rend. **143**, 1233 (1906); R. Wh. Gray, Journ. Chem. Soc. **95**, 1641 (1909); Scheel und Heuse, loc. cit.

Dagegen hielten sie bei Kohlenstoffverbindungen eine im Resultat merkliche Adsorption an der Glaswand für ausgeschlossen, wobei sie sich auf Untersuchungen von Young[1]), der das Verhalten von Äther und Methylalkohol bei sehr hohen Drucken untersucht hatte, namentlich aber darauf stützten, dass „die beobachtete Abweichung, wenn sie auf eine Adsorption zurückzuführen wäre, bei stärkern Drucken hätte grösser sein müssen als bei niedern Drucken". Diese Begründung ist aber nicht entscheidend, denn da bei ihrer Versuchsanordnung die Oberfläche ungefähr umgekehrt proportional mit dem Drucke abnahm, war es sehr gut möglich, dass die adsorbierte Menge und damit die beobachtete Abweichung bei einer Zunahme des Druckes abnahm.

Dieser Fall müsste sogar eintreten, wenn das Adsorptionsgesetz in seiner gewöhnlichen Form, mit einem Exponenten, der kleiner als 1 ist, gültig bliebe[2]).

---

[1]) Phil. Trans. 1892, A. 113.

[2]) Dies sei durch folgende Überlegung näher begründet: Die Menge m einer Substanz übe in einem Glasgefässe vom Volumen v bei der absoluten Temperatur T einen Druck p aus. Dann wird das aus diesen Daten berechnete Molargewicht $M_1 = \frac{RTm}{pv}$ zu gross gefunden werden, wenn ein Betrag a von der Glaswand adsorbiert wurde. Denn das richtige Molargewicht ist $M = \frac{m-a}{pv} RT$. Wie ändert sich nun die beobachtete Abweichung $M_1 - M = d = \frac{aRT}{pv}$ mit dem Drucke? Hier sind drei Fälle möglich.

1. Der Druck wird dadurch auf den doppelten Betrag $2p$ gebracht, dass bei konstantem v die Menge m verdoppelt wird. a ist nach dem Adsorptionsgesetze gleich $k \cdot f \cdot p^n$, wobei k eine Konstante, f die Oberfläche, n eine Grösse, die kleiner als 1 ist, bedeutet.

$$d = \frac{2m - (2m - a)}{2pv} \cdot RT = \frac{kf(2p)^n}{2pv} \cdot RT < \frac{kfp^n}{pv} RT.$$

d nimmt mit wachsendem Drucke ab.

2. Der Druck wird bei konstanter Oberfläche, unter Verminderung des Volumens v auf $\frac{v}{2}$, auf $2p$ gebracht.

$$d = \frac{m - (m - a)}{2p \cdot \frac{v}{2}} RT = \frac{a}{pv} RT = \frac{kf(2p)^n}{pv} RT > \frac{kfp^n}{pv} RT.$$

d wächst dann mit wachsendem Drucke. Dieser Fall ist bei den später beschriebenen Versuchen mit Glaswolle realisiert.

3. Der Druck wird durch Verminderung des Volumens v auf $\frac{v}{2}$ erhöht, wobei f den Wert $\frac{f}{2}$ annimmt.

Es war demnach keineswegs aufgeklärt, ob nicht die Versuchsergebnisse Ramsay und Steeles durch eine Adsorptionserscheinung verursacht wurden, und welchen Einfluss diese auf die Genauigkeit von Dampfdichtemessungen haben könnte. Ebenso wie bei den Dampfdichtebestimmungen könnte auch bei allen andern Untersuchungen über den Zustand von Dämpfen und Gasen die Adsorption eine wichtige Rolle spielen. Es schien daher nicht unwichtig, zu untersuchen, inwieweit die Adsorption bei genauen Messungen von Dampfdichte, Kompressibilität und allen andern Grössen, die sich auf das Studium der Dämpfe organischer Verbindungen beziehen, als Fehlerquelle auftreten könnte.

1. Versuchsanordnung.

Um die Untersuchungen auszuführen, musste also ein Versuchsverfahren gewählt werden, welches gestattete, Druck, Volumen, Temperatur, angewandte Substanzmenge und Oberfläche bei möglichst grosser Genauigkeit bequem zu variieren. Von den bekannten Methoden, die zur Bestimmung von Dampfdichten dienen, schied sofort das sonst so gern angewandte Verfahren von Viktor Meyer aus, da es den andern Methoden an Genauigkeit erheblich nachsteht[1]). Aber auch die Dumassche Methode konnte nicht gewählt werden, da die erforderliche Variation von Druck, Volumen und Temperatur nur durch eine übergrosse Zahl von Einzelversuchen erreicht worden wäre. Dagegen erwies sich als brauchbar für die vorliegenden Untersuchungen das Hofmannsche Verfahren in der Ausführung, die ihm von Ramsay und Steele gegeben worden war[2]).

Ramsay und Steele haben das einfache Hofmannsche Verfahren dadurch erheblich verbessert, dass sie auch eine Variation von Druck und Volumen ermöglichten. Bei der von ihnen angegebenen Modifikation wird die Barometerröhre unten mit einem Gummistopfen verschlossen; dafür wird sie durch einen seitlichen Ansatz mittels eines Gummischlauches mit einem T-Stück verbunden, das einerseits mit

---

$$d = \frac{\frac{kf}{2}(2p)^n}{pv} \cdot RT \cdot < \frac{kf(p)^n}{pv} RT.$$

d nimmt mit wachsendem Drucke ab.

Dieser Fall lag bei Ramsay und Steele vor und liegt stets vor, wenn man mit dem Hofmannschen Rohre arbeitet.

[1]) Vergl. Ostwald-Luther, 3. Aufl., S. 196.

[2]) Ausführlich ist das Versuchsverfahren in der Dissertation von G. Ullmann: „Untersuchungen über die Oberflächenwirkung bei Dampfdichtebestimmungen“, Leipzig 1910, beschrieben.

einem Manometer, anderseits mit einem verschiebbaren Niveaugefäss in Verbindung steht. Durch dieses kann Volumen und Druck der untersuchten Dampfmenge in ziemlich weitem Bereiche verändert werden, wobei der Druck am Manometer abgelesen wird. Diese Methode wurde von Ramsay und Steele in den Einzelheiten so ausgearbeitet, dass sie auch Resultate von grösserer Genauigkeit ergibt, als die Hofmannsche in ihrer gewöhnlichen Form.

Sie wurde daher, wie schon erwähnt, ursprünglich gewählt. Da jedoch bei unsern Versuchen die Bedingung neu hinzukam, dass auch die Glasoberfläche, die von der verdampften Substanz berührt wurde, gemessen und erheblich variiert werden sollte, musste auch dieses Verfahren im einzelnen völlig umgestaltet werden. Es liess sich nicht vermeiden, dass Apparatur und Versuchsverfahren einigermassen kompliziert wurden. Dafür ergab sich der Vorteil, dass der Apparat, sowie er einmal aufgestellt war, nicht wieder für jeden einzelnen Versuch vollständig auseinandergenommen werden musste, wie es bei Ramsay und Steele geschah, und dass ferner die einzelnen Versuche bei verhältnismässig kurzer Dauer grösseres Zahlenmaterial ergaben. Im folgenden sei die Apparatur in ihrer endgültigen Form, die sie erst nach zahlreichen Abänderungen annahm, an Hand der Zeichnung beschrieben.

Der bessern Übersicht halber soll zunächst eine ganz kurze schematische Darstellung gegeben werden, ehe auf die Einzelheiten der Beschreibung eingegangen wird. Die Messröhre R in Fig. 1[1]) war an ihrem untern Ende mittels des durchbohrten Gummistopfens St_2, durch den das Thermometer T_1 gesteckt war, verschlossen. Sie hatte zwei seitliche Ansätze O_1 und O_2. Während an O_1 die sogenannte Zerbrechungsvorrichtung Z gekittet war, wurde O_2 mittels eines Gummischlauches mit dem T-Stück verbunden, das einerseits zu einer Luftpumpe, anderseits zu einem zweiten T-Stück führte, durch welches die Verbindung mit dem Niveaugefäss N und dem Manometer M hergestellt wurde. Über die Messröhre war die lange Glasröhre geschoben, die durch den Gummistopfen St_1 festgehalten wurde und als Siedemantel diente. An ihrem untern Ende führte der seitliche Ansatz O_6 zu einem Siedegefässe, während das obere Ende mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden werden konnte, wobei ein Druckregulator[2]) eingeschaltet wurde.

[1]) Auch alle spätern Angaben beziehen sich auf Fig. 1, wenn nicht ausdrücklich eine andere Figur genannt wird.

[2]) Dieser Regulator war von Herrn Dr. Morawitz gebaut und uns freundlichst überlassen worden.

Die Messröhre R war eine oben zugeschmolzene Röhre aus Thüringer Glas, die etwa 75 cm lang war und 1·8 cm lichten Durchmesser hatte. Sie war mit einer Teilung versehen; diese begann erst 8 cm

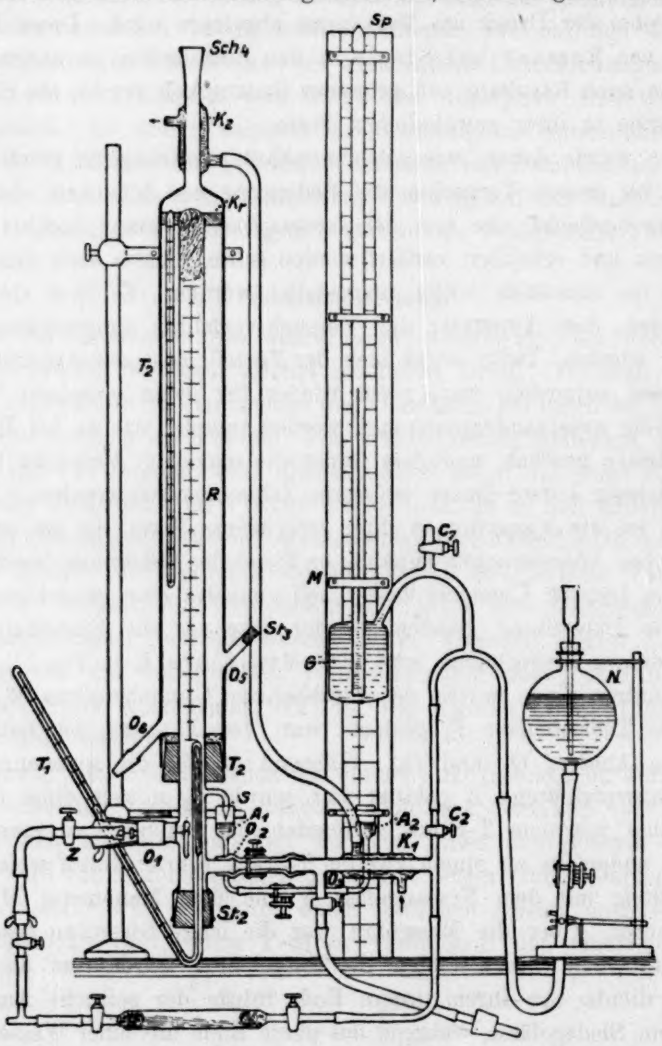


Fig. 1.

unterhalb des obern Endes, da in den obern Teil der Röhre bei den meisten Versuchen, wie später ausgeführt werden soll, Glaswolle eingebracht war, und reichte 55 cm nach abwärts bis zu der Stelle, wo der Gummistopfen sass. Je zwei grosse Teilstriche waren 0·4 cm voneinander entfernt, so dass ihrem Abstande der Rauminhalt von ungefähr 1 ccm

entsprach. Dieser Abstand war noch in fünf Teile geteilt. Da es darauf ankam, dass der Gummistopfen St_1 sehr fest an der Glasröhre sass und den Siedemantel luftdicht abschloss, war die innere Höhlung nicht gebohrt, sondern der Stopfen von vornherein in eine passende Form gegossen worden. Unter den Stopfen war die eiserne, an seinem sehr stabilen Stativ befestigte Gabel H geschoben, die in erster Linie die Messröhre zu tragen hatte. In dem von der Gabel freigelassenen Teile der Glasröhre war an diese gleich unterhalb des Gummistopfens ein ungefähr $1\frac{1}{2}$ cm langes wagerechtes Glasstäbchen angeschmolzen, dessen Ende rechtwinklig nach abwärts gebogen war und eine kleine Höhlung besass. In diese Höhlung war die eiserne Spitze S mit Hilfe eines Schellackkittes befestigt. Da der Abstand dieser Spitze von dem untersten Teilstrich der Messröhre sich nicht ändern durfte, verdiente eine eiserne Spitze vor einer eingeschmolzenen aus Platin, wie sie ursprünglich angewandt war, den Vorzug, da sie sich nicht verbiegen, sondern höchstens abbrechen konnte, was sofort bemerkt worden wäre. Das Thermometer T_1, auf dessen Zweck erst später näher eingegangen werden soll, sei gleich hier beschrieben. Es hatte die aus der Figur ersichtliche schiefwinklig gebogene Gestalt, wie sie von Ramsay und Steele angegeben ist. Die Kugel war gerade so lang, als der Abstand vom obern Ende des Gummistopfens St_1 bis zum seitlichen Ansatz O_2 betrug. Der nach aufwärts gebogene Teil war mit der Skala versehen, die bis 100° reichte und noch $\frac{1}{5}$° genau angab. Es war auch beim Versuchsverfahren nötig, dass der in der Messröhre befindliche Teil nahe an der der Zerbrechungsvorrichtung gegenüberliegenden Wand lag. Deshalb war der Gummistopfen, der das Thermometer trug, nicht in der Mitte, sondern seitlich durchbohrt, was durch die Erweiterung des untern Endes der Messröhre und den entsprechend vergrösserten Querschnitt des Stopfens ermöglicht wurde. Da der Stopfen, wenn die Röhre während des Versuchs grösstenteils mit Quecksilber gefüllt war, eine sehr grosse Last zu tragen hatte, so ruhte er auf einem Korke, der wegen des Thermometers passend eingeschnitten war. Dieser Kork lag in einem Blechtopfe, der von einem an dem erwähnten Stativ befestigten Ringe gehalten wurde. Es hatte die grössten Schwierigkeiten verursacht, gerade diese Verschlussstelle der Messröhre luftdicht zu halten, da dies im Anfange nicht gelingen wollte. Namentlich versagte eine Dichtung mit Quecksilber vollkommen [1].

[1]) Es sei hier bemerkt, dass sich im Lauf dieser Arbeit auch bei Versuchen, die nicht weiter angeführt werden, zeigte, dass auch die vielfach angewandte Dichtung von Glasschliffen mittels Quecksilber nicht empfehlenswert ist. Es zeigte sich

Ebenso erwiesen sich Klebwachs, Marineleim und zahlreiche andere Kitte als unbrauchbar. Am besten bewährte sich ein Kitt, der aus gleichen Teilen von Bienenwachs und Kolophonium bestand. Beide Stoffe wurden verschmolzen und in den früher erwähnten Blechtopf gegossen. Es mag als merkwürdige Tatsache verzeichnet sein, dass die Dichtung erst nach dem vollständigen Erstarren des Kittes befriedigte, während stets Luft durch den Kitt in die Messröhre eindrang, solange die Masse noch halb flüssig war. Da nach Beendigung des Versuchs die Messröhre unten geöffnet wurde, musste der Kitt wieder entfernt werden. Dies geschah in einfacher Weise. Ehe nämlich die Messröhre mit dem Gummistopfen verschlossen wurde, war über ihr unteres Ende eine kurze Spirale aus Nickeldraht geschoben worden, dessen Enden aus dem Kitt herausragten und zwei Klemmschrauben trugen, die mit einer Zehnvoltleitung verbunden werden konnten. Durch Einschalten des elektrischen Stromes wurde die Spirale erwärmt und brachte in kurzer Zeit den Kitt zum vollständigen Schmelzen. Bei den spätern Versuchen zeigte sich aber, dass es nicht nötig war, ein Dichtungsmittel anzuwenden, wenn statt eines Stopfens aus gewöhnlichem grauen Gummi einer genommen wurde, der aus reinstem roten Paragummi angefertigt war. In diesem Falle wurde eine vollkommene Dichtung bloss durch festes Eindrehen des Stopfens in die Röhre erzielt, so dass jedes weitere Dichtungsmittel das Versuchsverfahren nur unnötig kompliziert hätte.

Im folgenden sei die Zerbrechungsvorrichtung Z beschrieben, die an die Glasröhre O_1 gekittet war. Sie war nötig, um das Versuchsgefäss, in welchem die zu untersuchende Substanzmenge eingeschlossen war, während des Evakuierens der Messröhre bei O_1 festzuhalten und im weitern Verlaufe des Versuchs zu zerbrechen, so dass sein Inhalt in die Messröhre verdampfen konnte. Sie war aus Messing gearbeitet und hatte im Innern eine Bohrung von 6 mm Durchmesser. *Ew* ist

---

nämlich, dass bei einer derartigen Dichtung nur dann ein vollkommenes Vakuum erreicht und erhalten werden konnte, wenn der Schliff gut gearbeitet war und auch ohne Quecksilber vollkommen dicht hielt. War dies nicht der Fall, so wurde auch durch Anwendung von Quecksilber keine Verbesserung erreicht. Es dürfte dies davon herrühren, dass sich das Quecksilber zu wenig an das Glas anlegt. In der Tat wurden auch mit einem dickflüssigen, sehr stark schmierigen Amalgam bedeutend bessere Resultate erzielt als mit reinem Quecksilber. Ebenso zeigte sich auch, falls das erwähnte Blechgefäss mit Quecksilber gefüllt und Wasser darüber geschichtet wurde, dass dieses stets zwischen Quecksilber und Glas und sogar zwischen dem Glas und dem verschliessenden Gummistopfen in den Innenraum eindrang und hier eine Schicht über dem Gummistopfen bildete.

eine Erweiterung, mit der sie an die Glasröhre angekittet war, in dem der Zwischenraum mit Bleiglätte und Glycerin ausgegossen wurde. *E* war ein $1^1/_2$ mm starker Eisendraht. Das Ende, welches ins Innere der Messröhre reichte, war zu einer Öse gebogen, so dass das Versuchsgefässchen, wie später beschrieben wird, festgehalten wurde, wenn die Öse wagerecht stand. Das andere Ende war hakenförmig gebogen. Eine sehr gute Dichtung dieses Eisendrahtes wurde dadurch bewirkt, dass er in der innern Rinne eine Schicht von Lederscheibchen *L* durchsetzte, welche mit Hilfe der Schraube *Schr* sehr stark zusammengepresst wurden. Diese Dichtung würde, namentlich solange die Lederscheibchen neu sind, bereits für manche Zwecke ausreichen, da sie gestattet, ein Vakuum von $^1/_{100}$ mm zu erreichen. Hier kam es aber darauf an, dieses Vakuum für lange Zeit zu erhalten. Deshalb war über den Messingteil mittels Bleiglätte und Glycerin der Schliff Sch_2 gekittet. In dessen Konus war ähnlich wie bei den Apparaten für Vakuumdestillation eine Glasröhre eingesetzt, die an ihrem freien Ende einen zusammengedrückten elliptischen Querschnitt hatte und so lang

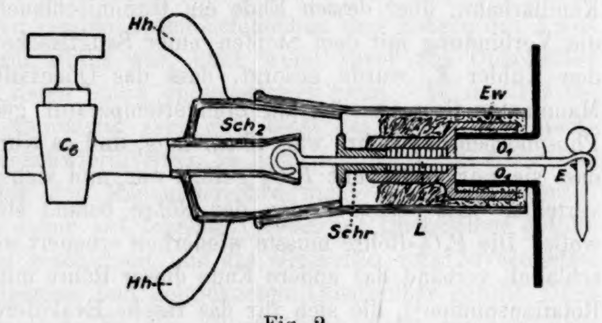


Fig. 2.

war, dass das hakenförmige Ende des Drahtes vollkommen von ihr erfasst wurde (vgl. Fig. 1). Durch einen Gummischlauch wurde die Verbindung mit einem Schliff hergestellt, der, wenn der Hahn C_6 offen stand, zur Luftpumpe führte, mittels welcher die Messröhre evakuiert wurde. Durch diese Vorrichtung wurde folgendes erreicht. 1. Es wurde eine vollkommene Dichtung erzielt, da an beiden Enden des Drahtes das gleiche Vakuum erzeugt wurde, also nicht Luft längs des Eisendrahtes in die Messröhre eindringen konnte. Es konnte also das Vakuum in der Messröhre beliebig lange erhalten werden. 2. Der Eisendraht konnte mit Hilfe des innern Konus von Sch_2, der die beiden Handhaben *Hh* hatte, leicht gedreht werden und so, wenn nötig, das Versuchsgefässchen durch Anpressen an die Glaswandung zerbrechen. 3. Es konnte C_6 geschlossen und der Schlauch mit den beiden Schliffen Sch_1 und Sch_2 leicht entfernt werden, sobald die Dichtung der Messröhre nicht mehr nötig war, wodurch die Gefahr des Abbrechens der ganzen Vorrichtung

vermindert wurde. Es sei noch erwähnt, dass der Zwischenraum zwischen dem Draht und der Glasröhre O_1 mit Glaswolle — die in Fig. 2 nicht angegeben ist — ausgefüllt war, da sonst Bruchteile des Versuchsgefässes im Verlaufe des Versuchs hineingerieten und schwierig zu entfernen waren. Auch war durch Einlegen von Watte Sorge getragen, dass nur ein $1\frac{1}{2}$ cm breiter Streifen des Schliffes Sch_2 angekittet war, damit er etwaigem bei Abbrechen der ganzen Zerbrechungsvorrichtung leicht von dem Messingteil abgesprengt und wieder verwendet werden konnte.

Wie schon erwähnt, führte der seitliche Ansatz O_2 der Messröhre zu einem T-Stück, das einerseits an die Luftpumpe, anderseits an ein Manometer anschloss. Die Verbindung wurde durch ein kurzes Stück dicken Gummischlauches hergestellt, der durch den Schraubenquetschhahn Q_1 zusammengepresst werden konnte. Das durch eine Klammer gehaltene T-Stück hatte den nach abwärts gerichteten Ansatz O_3. C_1 war ein Kapillarhahn, über dessen Ende ein Gummischlauch gezogen war, der die Verbindung mit dem Stopfen einer Saugflasche herstellte. Durch den Kühler K_1 wurde gesorgt, dass das Quecksilber, bevor es zum Manometer floss, wieder auf Zimmertemperatur gebracht wurde. Die Phosphorpentoxydröhre war 40 cm lang, und es wurde immer beachtet, dass sie nur locker mit P_2O_5 gefüllt war, und sich dieses gleichmässig verteilte. An beiden Enden der Röhre befand sich ein wenig Glaswolle. Die P_2O_5-Röhre musste wiederholt erneuert werden. Ein Gummischlauch verband das andere Ende dieser Röhre mit einer Gaedeschen Rotationspumpe[1]), die sich für das rasche Evakuieren eines verhältnismässig grossen Raumes sehr gut bewährte. In ihr wird bekanntlich ein Vorvakuum mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe erzeugt. Es wurde eine aus Metall angefertigte Wasserstrahlpumpe verwendet; auch empfahl es sich, zwischen diese und die Gaedepumpe eine mit Schwefelsäure beschickte Waschflasche einzuschalten.

Das andere Ende des T-Stückes, welches durch den Glashahn C_2 verschlossen werden konnte, führte zum Manometer und Niveaugefäss. Es sei gleich das Manometer M beschrieben. Bei seiner Konstruktion musste berücksichtigt werden, dass durch das Heben und Senken des Niveaugefässes, wie es beim Versuche notwendig war, leicht Luft und Feuchtigkeit in das Vakuum dringen und so das Manometer unbrauchbar machen konnte. Um erstere rechtzeitig zu entfernen, war an der höchsten Stelle bei C_7 ein Kapillarhahn angebracht. Durch Heben des mit Quecksilber gefüllten Niveaugefässes konnte die angesammelte Luft ausgetrieben werden, sobald dieser Hahn geöffnet wurde. Es zeigte

[1]) Physik. Zeitschr. 8, 852 und 6, 758.

sich, dass diese Massregel allein nicht genügte, um im Manometer das Vakuum zu erhalten. Es wurde daher zunächst ein Manometer angewendet, das, wie bei Ostwald-Luther[1]) angegeben, oben nicht zugeschmolzen war, sondern in eine zunächst S-förmig, dann nach abwärts gebogene Kapillare endigte, also leicht ausgepumpt werden konnte. Auch bei dieser Konstruktion wurde nur die Luft, aber nicht die angesammelte Feuchtigkeit entfernt. Es wurde daher schliesslich ein Manometer verwendet, wie es hier gezeichnet ist. Eine etwa 1 m lange Manometerröhre war in das Glasgefäss G eingesetzt, so dass sie beinahe den Boden berührte. Das Glasgefäss war so gross gewählt, dass es, ganz mit Quecksilber gefüllt, mehr Quecksilber enthielt, als die Manometerröhre aufnehmen konnte. Es wurde dadurch erreicht, dass beim Heben des Niveaugefässes nur Quecksilber in die Manometerröhre stieg, welches sich zuvor im Glasgefäss befunden hatte und nicht durch Vorbeifliessen an den verschiedenen Schläuchen und Röhren des Apparates irgendwie verunreinigt war, auch wenn zuvor das Quecksilber im Manometer den tiefen Stand eingenommen hatte. In der Tat bewährte sich dieses Manometer sehr gut; bloss das Füllen mit Quecksilber machte einige Schwierigkeiten, da natürlich das in das Glasgefäss eingeschlossene Stück der Manometerröhre nicht ausgekocht werden konnte. Sie wurde daher auf folgende Weise mit Quecksilber gefüllt. Der Hahn C_2 wurde geschlossen, und das Glasgefäss vom Niveaugefäss aus mit völlig gereinigtem und getrocknetem Quecksilber gefüllt. Dann wurde an das obere Ende Sp eine Glasröhre angesetzt, die zu einer kleinen, mit der Wasserstrahlpumpe betriebenen Quecksilbertropfpumpe[2]) führte, mit welcher ein Vakuum von etwa $^1/_{1000}$ mm erzielt werden konnte. Da nunmehr der Gummischlauch, der zum Niveaugefäss führte, mittels des Quetschhahnes Q_3 abgesperrt und ebenso der Kapillarhahn C_7 geschlossen wurde, blieb beim nun folgenden Evakuieren das Quecksilber ruhig stehen. Während des Evakuierens wurde die Manometerröhre andauernd mit einer kleinen Gasflamme stark erhitzt. Dann wurde ein wenig die Zufuhr zum Niveaugefäss geöffnet, so dass Quecksilber in die Manometerröhre aufsteigen konnte. Es wurde schwach erwärmt und mit Hilfe des Niveaugefässes wieder so tief als möglich gesenkt. Diese Operation wurde so lange wiederholt, bis keine Luft-

[1]) 3. Aufl., S. 152.

[2]) Die Form dieses Instrumentes, das sich für kleine Rezipienten vortrefflich eignet und nur ganz wenig Quecksilber braucht, war vor einer Reihe von Jahren im hiesigen Institut von Herrn Cottrell angegeben worden. Man kann es sich leicht selbst herstellen.

blasen mehr längs der innern Röhrenwand aufstiegen. Dann wurde das Quecksilber unter ständigem Erwärmen bis fast ans Ende der Manometerröhre getrieben und so stark erhitzt, dass es über die Stelle *Sp* destillierte, welche zugeschmolzen werden sollte, und schliesslich die Manometerröhre mit der Gebläseflamme zugeschmolzen.

Die eben beschriebenen Teile des Apparates hielten vollkommen dicht, so dass es gelang, die ganze Apparatur auf mindestens $^1/_{100}$ mm zu evakuieren. Zur Prüfung des erreichten Vakuums war anfangs zwischen Luftpumpe und P_2O_5-Röhre ein Glasröhrchen eingeschaltet worden, in welches zwei gegenüberstehende Elektroden eingeschmolzen waren, die mit der sekundären Spule eines Induktoriums verbunden wurden. Es gelang, nach ca. 100 Umdrehungen an der Gaedepumpe, bis zu einem Stadium zu evakuieren, bei dem Kathodenstrahlen eben auftraten. Dieses Vakuum blieb sogar beim Ausschalten der Pumpe einige Zeit bestehen. Dieses Resultat wurde nur dadurch erreicht, dass nur sehr gute Hähne und vor allem Gummischläuche von bester Qualität verwendet wurden. Es ergaben sich anfangs grosse Schwierigkeiten daraus, dass der gewöhnliche, im Laboratorium gebräuchliche Vakuumschlauch genommen wurde, denn es gelang nicht, diesen etwa durch Drahtligaturen, Klebwachs usw. zu dichten. Der hier verwendete Schlauch war aus reinem roten Paragummi hergestellt und schloss ohne Hilfsmittel.

Die beiden Niveaugefässe A_1 und A_2 waren durch einen Gummischlauch miteinander verbunden; während Q_1 durch eine Klammer in unveränderlicher Lage festgehalten wurde, war A_2 über der Glasskala vertikal verschiebbar angebracht. Es wurde eine geeignete Menge Quecksilber eingefüllt und durch Verschieben und erforderlichen Falles durch leichtes Zusammendrücken des Gummischlauches bewirkt, dass die Eisenspitze S den Meniskus in A_1 eben berührte. Da der Abstand dieser Spitze vom untersten Teilstriche der Messröhre und somit auch von jedem andern Teilstriche, bis zu welchem die Quecksilbersäule reichte, bekannt war, der Abstand des Meniskus in A_2 von dem Meniskus des Quecksilbers im Manometer an der Skala direkt abgelesen werden konnte, war der vertikale Abstand der Quecksilberoberfläche in Messröhre und Manometer, somit der Druck, unter dem der Dampf in der Messröhre stand, leicht zu ermitteln. Um die Ablesung zu erleichtern, hatte das Gefäss A_2 eine flache Form. Dem Gefässe A_1 wurde der gleiche Querschnitt gegeben, um eine Meniskuskorrektion zu ersparen.

Es bleibt noch die Beschreibung des Siedemantels übrig; dieser war eine Glasröhre von ungefähr 6 cm Durchmesser. Der untere An-

satz O_6 endigte in einem Schliff, dessen Konus an das Siedegefäss, einen Kolben von 250 ccm Inhalt, angesetzt war. (Vergl. Fig. 3 und Fig. 1.) Durch den seitlichen Ansatz O_5, der mittels eines Gummistopfens St_3 verschlossen war, wurde Quecksilber, Hg, eingefüllt, welches den Stopfen St_1 vor dem Dampfe des siedenden Benzols, Toluols usw. schützen sollte; doch wurde der Gummistopfen St_1 mit der Zeit auch vom Quecksilber selbst beschädigt und musste dann erneuert werden. Der Kork Kr diente dazu, der Messröhre im Siedemantel einen festen Halt zu geben. Er war zackenförmig ausgeschnitten, so dass die Dämpfe im Siedemantel ungehemmt in den obern Teil strömen konnten. Am Korke war auch ein in $^1/_5$ Grade geteiltes Thermometer T_2 befestigt, an welchem die Temperatur im Siedemantel abgelesen wurde. Da durch Vergleichsversuche mit zwei geeichten Thermometern gefunden war, dass bei genügend starkem Dampfstrom an allen Stellen des Siedemantels gleiche Temperatur herrschte, war es gleichgültig, wo das Thermometer hing. Um eine gleichmässige Temperaturverteilung vollkommen zu sichern, war der Siedemantel etwa 20 cm länger als die Messröhre. Oben endigte er in eine Glasröhre, an die ein Schliff Sch_4 angesetzt war. Über die Glasröhre war ein kleiner Kühler K_2 geschoben, der ein Abdestillieren der Siedeflüssigkeit bei den niedern Siedetemperaturen verhinderte. Dieser Kühler war an den früher erwähnten angeschlossen. Das Siedegefäss wurde elektrisch geheizt, je nach der Temperatur mit 0·1 bis 0·15 Kilowatt.

Durch Abnehmen des Siedegefässes und Auswechseln der Siedeflüssigkeit konnte während des Versuches die Temperatur im Siedemantel variiert werden. Noch bequemer konnte eine Änderung dieser Temperatur durch eine Verminderung des Druckes im Siedemantel erreicht werden. Deshalb war das obere Ende mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. Da bekanntlich ein auf diese Weise erzeugter Minderdruck infolge der wechselnden Druckverhältnisse in der Wasserleitung starken Schwankungen unterworfen ist, wurde ein elektrischer Druckregulator eingeschaltet, der mit Leichtigkeit die Temperatur auf 0·2° konstant hielt (vgl. Anm. S. 571).

Es konnte also durch Druckerniedrigung sehr leicht zu einer niedrigen Temperatur übergegangen werden, doch empfahl es sich nicht, Drucke unter $^1/_2$ Atmosphäre anzuwenden, da stark verdünnte Dämpfe die Messröhre zu langsam erhitzen. Die erforderliche Temperatur wurde dann dadurch erreicht, dass ein anderes Siedemittel genommen wurde.

Endlich seien noch die Versuchsgefässchen V beschrieben, welche die zu untersuchende Substanz enthielten. Wie aus Fig. 3 ersichtlich,

bestanden sie aus einer dünnen, beiderseits zugeschmolzenen Glasröhre, deren eines Ende zu einer kleinen Kugel aufgeblasen war. Die Vorrichtung diente dazu, die Versuchssubstanz in diese Gefässchen zu bringen, ohne dass sie durch den Wasserdampf der Luft wieder verunreinigt wurde. Das Kölbchen D_1 hatte einen seitlichen Ansatz, der zu einer kleinen Kugel D_2 aufgeblasen war, an welche die Versuchsgefässchen V angesetzt waren. Zunächst wurde etwas Phosphorpentoxyd in den Apparat eingeführt, der Schliff *Sch* eingesetzt, der Apparat mittels einer kleinen Flamme erhitzt und mittels einer Wasserstrahlpumpe evakuiert. Sodann wurde der Hahn C geschlossen und das Kölbchen zur völligen Trocknung eine halbe Stunde stehen gelassen. Dann wurde wieder der Hahn geöffnet, der Schliff abgenommen und eine geeignete Menge der zu untersuchenden Flüssigkeiten, sowie neuerlich etwas Phosphorpentoxyd in das Kölbchen gebracht. Es wurde wieder evakuiert, wobei D_1 in eine Kältemischung gestellt wurde, damit bei den schon bei Zimmertemperatur stark verdampfenden Flüssigkeiten ein grosser Substanzverlust vermieden würde, hierauf der Hahn wieder geschlossen, die Flüssigkeit im Kölbchen bei Zimmertemperatur mehrere Stunden stehen gelassen und dann in die Versuchsgefässchen V abdestilliert.

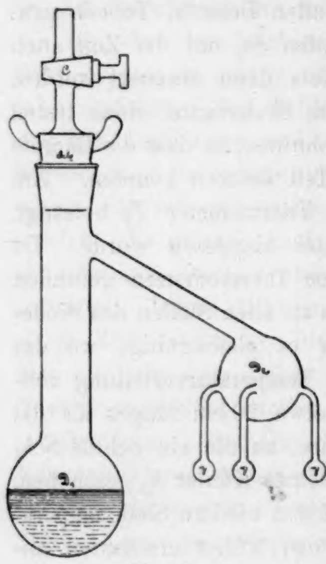


Fig. 3.

2. Die Kalibrierung.

Bevor der Apparat zusammengesetzt wurde, war zunächst die unveränderliche Distanz Eisenspitze S — unterster Strich der Messröhre durch wiederholtes Anlegen der Messröhre an eine Spiegelskala auf 0·1 mm genau ermittelt worden. Bei der Aufstellung des Apparates wurde auf genaue Vertikalstellung geachtet. Dann musste das Volumen, das den einzelnen Teilstrichen der Messröhre entsprach, bestimmt und eine Korrektionstabelle angelegt werden, da die Teilung auf der Messröhre in regelmässigen Abständen ausgeführt, aber der Durchmesser der Röhre nicht ganz konstant war. Zu diesem Zwecke wurden die Intervalle 0—10, 10—20 u. s. f. mittels Quecksilber ausgewogen. Da einem Volumen von 10 ccm eine Höhe von 4 cm entsprach, konnte bei einer einzelnen Messung der Fehler höchstens 2.0·1 mm = 0·5% betragen.

Der aus der achtmaligen Wiederholung berechnete Mittelwert war dann jedenfalls auf 0·1% genau bestimmt worden. Demgegenüber konnte der Wägefehler des Quecksilbers venachlässigt werden.

Da das Quecksilber nur langsam in die Saugflasche floss, so hatte es in der Messröhre den gleichen Meniskus wie bei den spätern Versuchen, so dass keine Korrektion angebracht werden musste. Während dieser Kalibrierung war der Siedemantel mit Wasser von 18° gefüllt. Aus dem kubischen Ausdehnungskoeffizienten der aus Thüringer Glas bestehenden Röhre konnten die entsprechenden Werte des Volumens für jede andere Temperatur berechnet werden.

Nun konnte auch leicht die Oberfläche, die einem bestimmten Teilstriche entsprach, ermittelt werden. Diese ergab sich zu 2·24 qcm pro 1 ccm Inhalt. Um die Oberfläche bei den verschiedenen Versuchen erheblich zu variieren, mussten bekannte Glasoberflächen in die Messröhre gebracht werden. Da es nicht möglich war, Glasplättchen von genügend grosser Oberfläche herzustellen, wurde Glaswolle angewandt. Diese kann als Bündel vieler dünner Glasstäbchen aufgefasst werden, deren Endfläche gegenüber ihrer Mantelfläche zu vernachlässigen ist. Ihre Oberfläche O ist daher gleich $2r\pi h$, wenn r der Halbmesser, h die Gesamtlänge der Fäden ist. Das Volumen V dieser ist gleich $r^2\pi h$ und kann aus dem Gewichte m und der Dichte d leicht bestimmt werden. Es ist nämlich:

$$V = \frac{m}{d} = r^2\pi h$$

$$O = 2r\pi h$$

$$\frac{O}{V} = \frac{O}{\frac{m}{d}} = \frac{2}{r} \qquad O = \frac{2m}{dr}.$$

Die Oberfläche O lässt sich also aus den drei Grössen m, r und d berechnen, die leicht zu bestimmen sind. Um den Durchmesser der Fädchen zu ermitteln, wurde die Glaswolle unter ein mit Teilung versehenes Mikroskop gebracht, und es wurde gefunden, dass die einzelnen Fädchen 0·019 mm Durchmesser hatten. Genauer konnte der Durchmesser nicht bestimmt werden, da innerhalb dieses Wertes die einzelnen Fädchen voneinander abwichen. Die Dichtebestimmung wurde in einem Pyknometer ausgeführt, wobei das Wasser mit der Glaswolle bis zum Sieden erhitzt wurde. Sonst hätten etwa eingeschlossene Luftbläschen die Bestimmung ziemlich fehlerhaft gemacht. Es ergab sich für die Dichte der Wert 2·59. Setzt man diesen Wert in obige Formel ein, so wird

für 1 g Glaswolle eine Oberfläche von 800 qcm gefunden[1]). Da es nach den Versuchen von Mülfarth[2]) bekannt ist, dass Feuchtigkeit die Adsorption von Gasen stark beeinflussen kann, wurde die Glaswolle, wie hier gleich erwähnt sei, zur Trocknung ihrer Oberfläche monatelang in einem evakuierten Exsikkator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt, ehe sie bei den Versuchen verwendet wurde.

3. Versuchsverfahren.

Zunächst wurde, wenn der Versuch bei vergrösserter Glasoberfläche stattfinden sollte, eine bestimmte Menge Glaswolle in die Messröhre eingeführt. Es war dabei darauf zu achten, dass die Glaswolle nicht zu fest gestopft wurde, da sonst ein Teil der Messröhre für den Dampf gesperrt war, somit sein Volumen als zu gross in Rechnung gezogen wurde. Aus diesem Grunde durften höchstens 6 g Glaswolle angewandt werden. Anderseits durfte die Wolle auch nicht zu locker sitzen, da sie sonst während des Versuches bei Erschütterungen leicht in den untern Teil der Messröhre herabfiel und dadurch den weitern Gang des Versuches störte. Es gelang jedoch bei einiger Übung leicht, das richtige Mass zu finden und die bisher genannten Operationen in wenigen Minuten durchzuführen. Es war daher auch nicht zu befürchten, dass die Glaswolle aus der Luft wieder erhebliche Mengen von Feuchtigkeit aufnehmen würde.

Das gewogene Substanzröhrchen wurde an dem röhrchenförmigen Teile längs seines ganzen Umfanges mit einem sehr scharfen Glasmesser an zwei bis drei Stellen geritzt und sodann vorsichtig in die Öse der Zerbrechungsvorrichtung eingeführt. Darauf wurde das Messrohr mit dem das Thermometer tragenden Stopfen verschlossen.

Fand der Versuch ohne Glaswolle statt, so konnte sogleich die Trocknung des Messrohrs vorgenommen werden, die darin bestand, dass der Apparat mit Hilfe der Gaedeschen Pumpe vollständig evakuiert wurde, während die Messröhre eine halbe Stunde lang auf die höchste Temperatur, die während des Versuchs erreicht werden sollte, erhitzt wurde; denn dann gab das Glas bei dieser oder bei einer niedrigern Temperatur nicht mehr Gas ab. Es war daher auch im allgemeinen unnötig, die Röhre vor dem Versuche mit Alkohol und Äther auszuwaschen, da die Dämpfe dieser Flüssigkeiten nicht leichter flüchtig

---

[1]) Es stimmt dieser Wert zufällig genau überein mit einem von Scheel und Heuse angegebenen, die anlässlich einer andern Untersuchung die Oberfläche von Glaswolle bestimmt haben. Vgl. Verhandl. d. d. physik. Ges., **6**, 785 (1908).

[2]) Vgl. Drudes Ann. **3**, 328; auch Gray l. c.

waren als diejenigen, die sie hätten verdrängen sollen, wie Chloroform, Benzol usw., während Wasser durch das P_2O_5 absorbiert wurde. Nur nach den Versuchen mit Essigsäure musste, wie später ausgeführt werden wird, eine besondere Reinigung der Röhre stattfinden.

Anders gestaltete sich die Trocknung, sobald der Apparat mit Glaswolle beschickt war, denn es musste das schlechte Wärmeleitungsvermögen des Glases berücksichtigt und vor allem darauf geachtet werden, dass die Wolle bald die Trocknungstemperatur annahm, was im Vakuum kaum zu erwarten war. Es wurde deshalb durch den Hahn C_1 wieder Luft in den Apparat eingelassen; diese wird durch den Dampf des Siedemantels augenblicklich erhitzt und erwärmt die Glaswolle. Unterstützt wurde der Wärmeausgleich durch langsames Verdünnen und Komprimieren der Luft, das durch langsames Evakuieren und Einströmenlassen frischer getrockneter Luft durch das Ventil der Gaedeschen Pumpe über die P_2O_5-Röhre hinweg stattfand. Da sich nämlich bei den Versuchen zeigte, dass die Glaswolle die Temperatur des Dampfes im Innenraum nach höchstens 20 Minuten annahm, wenn in der beschriebenen Weise der Wärmeausgleich unterstützt wurde — die Kompression und Verdünnung wurde durch Heben und Senken des Niveaugefässes bewirkt —, so konnte auch hier angenommen werden, dass die Glaswolle die Trocknungstemperatur nach 20 Minuten angenommen hatte. Nach dieser Zeit wurde vollständig evakuiert und ungefähr eine halbe Stunde lang getrocknet. Nachdem dann das Quecksilber in das Messrohr bis oberhalb des Ansatzes O_1 (Fig. 1) eingelassen war, wurde mit Hilfe der Zerbrechungsvorrichtung das Gefässchen in drei Teile zerbrochen. Wesentlich für das Gelingen des Versuchs ist das glatte Abspringen der einzelnen Teile, ohne dass kleine Splitterchen entstehen, die bei dem weitern Verlaufe für die spätere Wägung verloren gehen. Von wesentlicher Bedeutung ist, dass das Zerbrechen erst erfolgt, wenn das Quecksilber den seitlichen Ansatz O_1 vollkommen ausgefüllt hat, und auch durch Abquetschen von Q_1 verhindert wird, dass es infolge der plötzlichen Expansion des Dampfes wieder einen tiefern Stand erreicht. Denn da in der Zerbrechungsvorrichtung vollkommenes Vakuum besteht, wird andernfalls ein Teil des Dampfes in den Raum Sch_2 hineingesogen, ohne dass er wieder in die Messröhre zurückgebracht werden könnte.

Übrigens verdampft nicht sofort die ganze Flüssigkeit, sondern Teilchen werden an die Röhrenwand verspritzt und bleiben zunächst an dieser haften. Nun wurde der Quetschhahn Q_1 wieder geöffnet und durch Heben des Niveaugefässes wieder bewirkt, dass das Quecksilber

im Messrohre einen Stand von etwa 50 cm erreichte, und gewartet, bis sich das Temperaturgleichgewicht hergestellt hatte. Dieser Zeitpunkt war daran zu erkennen, dass dann die Kondensationsgrenze des Dampfes im äussern Mantel wieder an der Stelle lag, wo sie sich vor Eintreten des Quecksilbers in die Messröhre befunden hatte. Dabei wurde das Quecksilber, welches an der Wand liegt, stark erhitzt. Wurde jetzt durch Senken des Niveaugefässes wieder ein Fallen der Quecksilbersäule bis ein wenig oberhalb der Ansatzstelle O_1 bewirkt, so wurde unter dem herrschenden niedrigen Drucke die an der Röhrenwand haftende Flüssigkeit bei Berührung mit dem heissen Quecksilber sofort verdampft. Das Senken musste vorsichtig geschehen, da sonst das Quecksilber infolge der zahlreichen Dampfbläschen heftig erschüttert wurde und in die Glaswolle spritzte. Diese Operation wurde so lange wiederholt, bis keine Bläschen mehr aufstiegen. Die Gefässteilchen schwammen während des ganzen Versuchs auf der Quecksilberoberfläche, störten jedoch nicht die Einstellung oder Ablesung in der Volumenröhre, da diese genügend breit, und die Teilung über einen grossen Teil des Umfangs gezogen war, so dass sich immer eine Stelle fand, wo der Meniskus frei war und gut beobachtet werden konnte.

Die Messung geschah im allgemeinen in der Weise, dass von niedern Drucken zu höhern übergegangen wurde. In diesem Falle wurde zu Beginn das Quecksilber so weit gebracht, dass ein etwa 1—2 cm langes Stück bereits vom Dampfe des Siedemantels umspült wurde, also die Messröhre, soweit sie die untersuchte Substanz enthielt, vollständig auf die äussere Temperatur gebracht werden konnte. Es wurde dann wieder bei Q_1 abgequetscht und durch Heben des Niveaugefässes und Öffnen und Schliessen des Kapillarhahnes C_7 am Manometer etwa angesammelte Luft ausgetrieben. Nun wurde die Temperatur im Siedemantel genau gemessen. (Es wurde im weitern Verlaufe öfters festgestellt, ob sie konstant geblieben war.) Dann wurde das Quecksilber in A_1 auf die Spitze S genau eingestellt. (Auch diese Höhe wurde öfters kontrolliert, pflegte sich aber nicht zu verändern und blieb sogar für verschiedene Versuche konstant, da der Apparat sehr fest aufgestellt war.) Dann wurde bei Q_1 geöffnet und mittels des Niveaugefässes auf den niedrigsten Punkt eingestellt, bei welchem noch der Druck am Manometer gemessen werden konnte, hierauf auf die Teilstriche 100, 80, 60, 50 usw. und jedesmal der Druck am Manometer abgelesen, bis schliesslich das Quecksilber auf den Punkt gebracht wurde, welchem der höchste messbare Druck im Manometer entsprach. Dieses Verfahren hatte den Vorteil, dass erstens das ganze Messbereich des

Versuchs erreicht wurde, und dass ferner, da die Volumina der Wägegefässchen nicht ausserhalb der Fehlergrenze des gemessenen Gasvolumens differierten, bei verschiedenen Versuchen mit gleichen Glaswollenmengen die Berechnung des Versuchs ziemlich vereinfacht wurde. Wenn keine nennenswerte Adsorption stattfand, erfolgte die Einstellung momentan. Die vollständige Messung bei einer Temperatur dauerte etwa 10 Minuten; es musste bloss darauf geachtet werden, dass die Kondensationsgrenze des Heizdampfes nicht nach unten sank. Letzteres wurde bewirkt, wenn das Quecksilber zu rasch einströmte. Die Folge davon war eine Abkühlung und nachfolgende Erwärmung des innern Dampfraumes, die sich in einem Ansteigen des Druckes zeigte. Doch wurde auch in diesem Falle schliesslich eine konstante Einstellung erreicht. Wurde jetzt die Messung in umgekehrter Reihenfolge rasch vorgenommen, dann ergaben sich für die gleichen Einstellungen in der Messröhre wieder die gleichen Drucke am Manometer. Wurde diese umgekehrte Messung aber erst nach einer halben Stunde vorgenommen, so ergaben sich kleine Abweichungen, die sich aus der Erwärmung des Quecksilbers erklärten. Es genügte also, stets die Messung nur im Sinne von unten nach oben vorzunehmen.

Waren alle Drucke auf diese Weise durchgemessen, so wurde wieder mit Hilfe des Niveaugefässes die niedrigste Einstellung gemacht, die nächstniedere Temperatur, bei der die Messung stattfinden sollte, erzeugt und, nachdem das Thermometer eine konstante Temperatur angab, wieder einige Zeit gewartet. Dann wurde eine neue Reihe von Messungen, wie eben beschrieben, ausgeführt. Ebenso wurde verfahren, wenn der Druck noch bei einer dritten Temperatur ermittelt werden sollte. Dem Hinabsteigen mit der Temperatur war eine Grenze gezogen, da bei tiefer Temperatur der Druck sich dem Sättigungsdrucke näherte.

Etwas anders gestaltete sich das ebenbeschriebene Verfahren, wenn sich eine starke Adsorption ergab, z. B. bei den Versuchen mit Essigsäure. Es zeigt sich nämlich hier, dass bei einer Einstellung auf ein bestimmtes Volumen der Druck erst rascher, dann langsamer abnahm und erst nach einer halben Stunde konstant wurde, sobald von unten nach oben gemessen wurde. Wurde aber in umgekehrter Richtung gemessen, dann erfolgte die Einstellung nach wenigen Minuten, und zwar ergab sich in beiden Fällen der gleiche konstante Druck, ein Zeichen, dass ein wirklicher Gleichgewichtszustand erreicht wurde. Da es somit für das Resultat gleichgültig war, in welcher Richtung gemessen wurde, die Messung aber mehrere Stunden in Anspruch genommen hätte, falls sie von unten nach oben stattgefunden hätte, wurde bei Essigsäure zu-

nächst auf einen etwas höhern Druck eingestellt, als der höchste Druck war, der gemessen werden sollte. Dann wurde etwa 20 Minuten gewartet, bis der Druck nur mehr wenig abnahm, und auf den etwas niedrigern Druck eingestellt, der bestimmt werden sollte. Bei diesem Verfahren blieb er bereits nach wenigen Minuten konstant. Dann wurde auf den nächst niedrigern Druck übergegangen usw., bis die ganze Reihe durchgemessen war. Erst im nächsten Kapitel soll erörtert werden, dass auch bei diesen Messungen die erreichte Genauigkeit genügte. Waren alle Drucke bei der höchsten Temperatur gemessen, so wurde wieder auf den höchsten Druck eingestellt und zur nächstniedern Temperatur übergegangen, bei der dann die Messung in der ebenbeschriebenen Weise erfolgte. Wurde dann noch eine dritte niedere Temperatur gemessen, dann wurde zunächst wieder die erste höchste Temperatur hergestellt. Denn es war bei der zweiten Temperatur eine beträchtliche Substanzmenge von der Wand der Versuchsröhre adsorbiert worden. Diese wäre zunächst haften geblieben, wenn das Quecksilber gleich auf seine höchste Stellung getrieben worden wäre, so dass die höchsten Drucke etwas zu klein ermittelt worden wären. Noch grösser wäre natürlich dieser Fehler gewesen, wenn das Quecksilber gar erst bei der niedrigsten dritten Temperatur auf seine höchste Stellung gebracht worden wäre. War schliesslich auch die dritte Messungsreihe ermittelt, so war der Versuch im wesentlichen beendet.

Es wurde dann nur noch das Quecksilber vorsichtig herausgelassen, so dass keines der Bruchstücke des Wägerohrs verloren ging, und dann dieses gereinigt und zurückgewogen.

4. Die Versuchsgenauigkeit.

Die Art und Weise, wie die Berechnung der Versuche aus den direkt gemessenen Zahlen stattfand, soll erst später bei Anführung der gefundenen Zahlenwerte angegeben werden. Jetzt soll nur auf die Genauigkeit des Verfahrens eingegangen werden. Diese hängt, wie bei einer gewöhnlichen Dampfdichtebestimmung, wenn man von der Oberfläche zunächst absieht, davon ab, wie genau angewandte Menge, Volumen, Druck und Temperatur bestimmt werden können. Die Genauigkeit der Resultate kann hier natürlich höchstens so gross sein als die derjenigen Einzelgrösse, die am wenigsten genau ermittelt wurde. Wenn also der Genauigkeit einer einzelnen der vier Grössen eine Grenze gesetzt ist, so hat es keinen Zweck, die andern durch verfeinerte Methoden erheblich genauer zu bestimmen.

Es wurde nun die angewandte Menge auf einer analytischen Wage

auf 0·1 mg genau bestimmt, der Wägefehler betrug also je nach der angewandten Menge 0·1 bis 0·2 %₀.

Ebenso war die Volumenbestimmung, wie früher ausgeführt, für ein Intervall von 10 ccm, auf eine mittlere Abweichung von 0·01 ccm genau ausgeführt worden. Es betrug also auch hier der mittlere Fehler irgend eines beliebigen Volumens, dass sich durch Addition von diesen Einzelbestimmungen ergab, $\pm$ 0·1 %₀.

Die gleiche Genauigkeit wurde bei der Temperaturbestimmung erreicht, indem die Temperatur im Siedemantel bei 18° und höhern Temperaturen auf mindestens 0·3° bestimmt wurde. Man sieht ein, dass diese drei Grössen eventuell noch genauer hätten definiert werden können.

Als vierte Grösse musste der Druck ermittelt werden; dieser wurde gefunden, indem die Höhe des Quecksilbers im Manometer abgelesen wurde, wenn es in der Messröhre bei einem bestimmten Volumen stand. Von diesem Werte, der an der Spiegelskala des Manometers abgelesen wurde, musste also zunächst die Höhe, die der Eisenspitze entsprach, abgezogen werden, sodann die Höhe der Quecksilbersäule in der Messröhre, die gleich war dem Abstand: Eisenspitze — abgelesener Teilstrich der Messröhre. Die Einzelablesungen an der Spiegelskala, sowie die Einstellung in der Messröhre, lassen sich mit Hilfe einer Lupe leicht auf 0·1 mm ausführen. Es betrug also der Gesamtfehler, da die Einstellung der Eisenspitze auf den Meniskus mit erheblich grösserer Genauigkeit ausgeführt werden kann, höchstens 0·3 mm, was bei 18° und bei einem Druck von 20 cm ungefähr 0·1 %₀ ausmacht.

Wenn aber eine Messung bei höherer Temperatur des Siedemantels vorgenommen wurde, musste erwogen werden, welchen Einfluss es auf diese Bestimmung hatte, dass die Quecksilbersäule in der Messröhre auf höhere Temperatur erhitzt wurde, während das Manometerrohr die konstante Zimmertemperatur behielt. Die Temperatur des Quecksilbers in der Messröhre war unbekannt; denn Haupt[1]) hatte in seiner Untersuchung über die hauptsächlichsten Fehlerquellen der Dampfdichtebestimmungen gefunden, dass bei der Hofmannschen Methode, bei der analoge Verhältnisse vorliegen, die wesentlichste Fehlerquelle darin besteht, dass als Temperatur des Quecksilbers in der Barometerröhre die des äussern Heizmantels angenommen wird. Diese Annahme trifft aber nicht zu. Als er die Temperatur des Quecksilbers an verschiedenen Stellen innerhalb der Barometerröhre auf thermoelektrischem Wege bestimmte, fand er, dass durch die gute Leitfähigkeit bewirkt

[1]) Inaug.-Diss., Königsberg 1904, S. 35.

wurde, dass bei einer Temperatur von 100° im Heizmantel das obere Drittel der Quecksilbersäule in der Barometerröhre auf etwa 80 bis 90°, das mittlere auf 50 bis 60°, das untere gar nicht über die Zimmertemperatur erhitzt wurde, ohne dass sich übrigens bei einstündiger Dauer konstante Verhältnisse einstellten.

Bei dem vorliegenden Verfahren waren die Umstände für eine Erwärmung des Quecksilbers in der Messröhre noch ungünstiger, da es ja unterhalb des Siedemantels direkt gekühlt wurde. Wegen der Variierung der Temperatur im Siedemantel und der wechselnden Höhen des Quecksilbers im Messrohr konnte eine genaue Druckkorrektion des Quecksilbers aus Temperaturmessungen nicht berechnet werden. Es musste daher die Grösse der Korrektion empirisch ermittelt werden. Zu diesem Zwecke wurde die Messröhre mittels des Gummistopfens St_2 und des Thermometers T_1 verschlossen und vollständig evakuiert. Dann wurde sie, wie beim Versuchsverfahren angegeben, mit Quecksilber gefüllt. Es wurden nun im Siedemantel alle Temperaturen erzeugt, bei denen die spätern Versuche ausgeführt wurden, und für jeden Stand des Quecksilbers in der Messröhre der entsprechende Wert am Manometer abgelesen, so dass der Druck des Quecksilbers in der Messröhre für jede Höhe ermittelt wurde. Es zeigte sich, dass selbst bei der höchsten Versuchstemperatur, 109°, wenn die Quecksilbersäule nicht länger als 10 Minuten erwärmt wurde, das Quecksilber innerhalb der Fehlergrenze von 0·15% denselben Druck ausübte, wie bei 18°. Dann wurde bei dieser Temperatur ein langsames Abnehmen des Druckes beobachtet, bis nach etwa zwei Stunden die Differenz zwischen diesen und dem ursprünglichen Werte ungefähr die Hälfte des Wertes erreicht hatte, der sich ergeben hätte, wenn die Quecksilbersäule vollständig auf 109° erhitzt worden wäre. Aus diesen Versuchen ergab sich, dass es unnötig war, eine Temperaturkorrektion der Quecksilbersäule vorzunehmen, wenn die Messung hinreichend rasch durchgeführt wurde. Es wurde deshalb auch bei den Versuchen in der früher angegebenen Weise verfahren. Nur wenn eine starke Adsorption stattfand, wurde das Quecksilber stärker erwärmt, da es länger der Temperatur des Siedemantels ausgesetzt war; aber in diesem Falle handelte es sich um die Messung anderer Grössen[1]). Da gewöhn-

[1]) Im ungünstigsten Falle, wenn also das Quecksilber im Messrohre am höchsten stand und etwa 2 Stunden lang erhitzt wurde, konnte der Fehler, wie früher erwähnt, 0·2% betragen. Um diesen Betrag wurde die Dampfdichte zu gross gefunden. Aber bei diesen Versuchen betrug die adsorbierte Menge nie weniger als 30 bis 40% der angewandten Substanzmenge, wurde also dadurch um etwas mehr

lich Drucke über 100 mm gemessen wurden, betrug also auch hier der mittlere Fehler 0·1 bis 0·2%, der nicht wesentlich herabgesetzt werden konnte. Aus diesem Grunde war es nach dem früher Gesagten unnötig, die andern Grössen genauer zu bestimmen. Es ergab sich also als mittlerer Fehler bei der Dichtemessung:

für	Druck	0·15%
„	Volumen	0·1 „
„	Temperatur	0·1 „
„	angewandte Menge	0·1 „

Somit war auf eine grössere Genauigkeit als 0·5% nicht zu rechnen.

Es möge sich hier gleich die Erklärung der Resultate von Ramsay und Steele anschliessen. Diese hatten obige vier Grössen auf $^1/_{10000}$ gemessen und auch gefunden, dass die Versuchsgenauigkeit $^1/_{1900}$ betrug[1]). Es wird jetzt klar, dass sich bei einer derartig ausgeführten Messung im Resultate die Fehler der unrichtigen Druckbestimmung zeigen müssen, da es tatsächlich möglich ist, die andern drei Grössen mit der von Ramsay und Steele angegebenen Genauigkeit zu messen. Denn Ramsay und Steele hatten eine Versuchsanordnung, die im Prinzip mit der hier beschriebenen so übereinstimmt, dass für sie die gleichen Genauigkeitsgrenzen gelten.

Nun hatten Ramsay und Steele angenommen, dass das Quecksilber, soweit es in den Siedemantel hineinragt, vollständig auf dessen Temperatur erwärmt werde. (Das anschliessende Stück der Quecksilbersäule, welches bis zum seitlichen Ansatz reichte, der zum Manometer führte, hatte dieselbe mittlere Temperatur, wie die gleich lange Kugel des Thermometers.) Diese Annahme war gewiss falsch, zumal bei ihrem Aufbau die Messröhre fast bis zum Gummistopfen, der den

als $^1/_2$% ungenau bestimmt. Da aber die Oberfläche auf 5% genau gemessen wurde, und hier nur die Abhängigkeit der adsorbierten Menge von dieser festgestellt werden sollte, fiel diese Ungenauigkeit nicht ausserhalb der andern Versuchsfehler.

[1]) Haupt meint, die Resultate von Ramsay und Steele seien daraus zu erklären, dass erstens der Wägefehler grösser gewesen wäre, zweitens die Druckeinstellung in der Messröhre sich nicht so genau hätte ausführen lassen. Dieser Einwand ist nicht stichhaltig, da im ungünstigsten Falle die Resultate um $^1/_{1900}$ differierten, wenn zwei Versuche mit der gleichen Substanz angestellt wurden. Es hätte sich auch eine derartige Fehlerquelle in einem unstetigen Verlaufe der später erwähnten Kurven gezeigt. Was die Einstellung des Quecksilbers anbelangt, so konnte bei dieser Arbeit bestätigt werden, dass sich die Einstellung des Quecksilbermeniskus auf Spitzen mit der von Ramsay und Steele angegebenen Genauigkeit erreichen lässt. Der Umstand, dass die Ablesung durch zwei Glasröhren und einen dampferfüllten Raum erfolgen muss, ist keineswegs so hinderlich, wie Haupt annimmt.

Siedemantel trug, gekühlt wurde. Aus ihren Angaben geht ferner hervor, dass sie sogar mit einer sofortigen Einstellung des Temperaturgleichgewichtes rechneten, da sie eine Einrichtung erwähnen, welche sofort den vollen Dampfdruck des Quecksilbers herstellen soll. Es wurde daher, wie aus dem Frühern hervorgeht, die Temperatur des Quecksilbers viel zu hoch angenommen, also der Druck, den die Quecksilbersäule ausübte, zu klein in Rechnung gezogen. Wenn auch die genauern Versuchsdaten fehlen, so lässt sich doch zeigen, dass diese Fehlerquelle Abweichungen vom theoretischen Werte der Dampfdichten verursachen musste, die mit den von Ramsay und Steele tatsächlich gefundenen übereinstimmen. Dies soll im folgenden näher ausgeführt werden. Ramsay und Steele suchten, wie früher erwähnt, die wahren Dampfdichten durch ein Extrapolationsverfahren zu berechnen. Sie be-

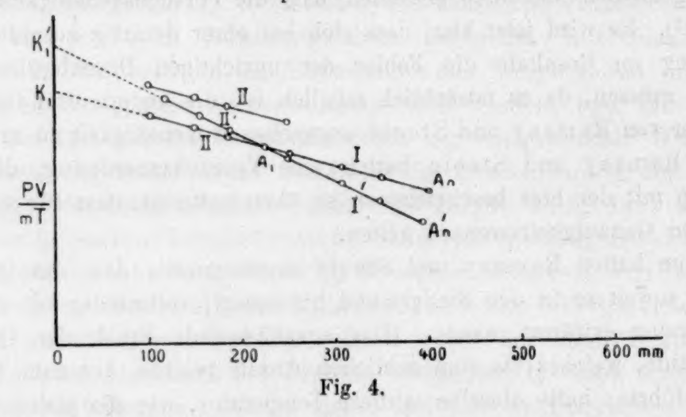


Fig. 4.

stimmten das Produkt vom Drucke p und vom Volumen v einer gewogenen Menge m bei verschiedenen Drucken p_1, p_2 usw. Letztere wurden als Abszissen eines Koordinatensystems gewählt, als dessen Ordinaten die Werte $\frac{pv}{mT}$ aufgetragen wurden, wobei T die absolute Temperatur bedeutet, bei der die Messung stattfand. Es ergaben sich nahezu geradlinige, in einem stumpfen Winkel zur X-Achse geneigte Kurven. Dann wurde eine zweite Serie der pv-Bestimmungen gemacht, wobei eine sehr kleine Substanzmenge genommen wurde, deren Gewicht nicht mehr mit der Wage genau ermittelt werden konnte. Diese Kurve II wurde nun parallel so verschoben, dass sie mit der Kurve I stetig zusammenhing, und geradlinig verlängert, bis sie die Achse des Nulldruckes schnitt. Aus dem gefundenen Werte des Schnittpunktes mit der Ordinatenachse K_1 wurde die Dampfdichte berechnet, indem der Wert K für Sauerstoff durch diesen dividiert wurde. Die bei-

stehende schematische Fig. 4 möge das Gesagte ein wenig veranschaulichen.

Nach dem früher Ausgeführten sind diese Kurven nicht richtig gezeichnet. A_1, der erste gemessene Punkt der Kurve 1, war richtig bestimmt, da bei diesem Druck die Quecksilbersäule eben in das Rohr trat. Das Stück also, über dessen Temperatur eine falsche Voraussetzung gemacht wurde, war so klein, dass dieser Fehler gegenüber dem Gesamtdrucke nicht zur Geltung kam. Er kommt aber um so mehr zur Geltung, je höher das Quecksilber in der Messröhre steht, ist also am grössten bei dem letzten gezeichneten Kurvenpunkte *An*. War z. B.

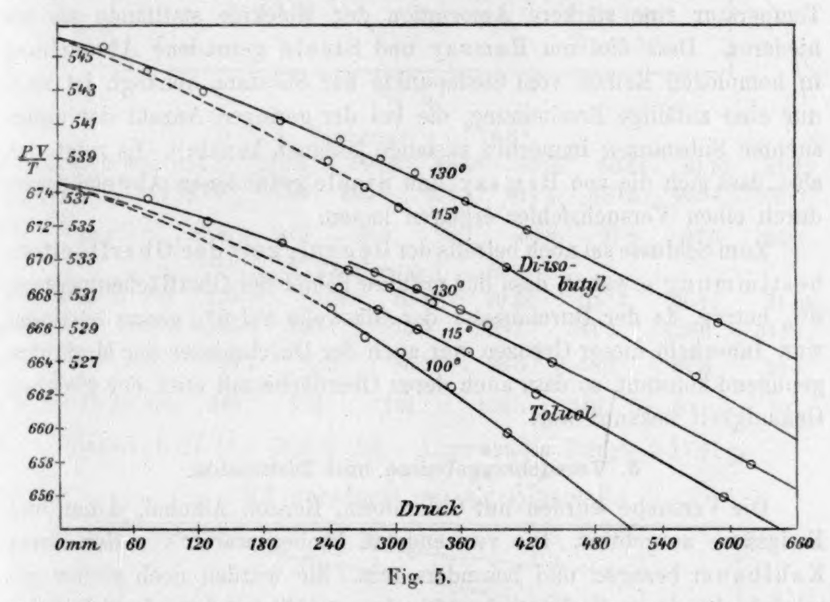


Fig. 5.

bei einer Temperatur von 100° an diesem Punkte die Quecksilbersäule etwa 40 cm lang, so wurde deren Druck um 1%, d. i. 4 mm, zu klein berechnet. Der zugehörige Druck p_n war daher um 4 mm zu gross berechnet worden. Da er 600 bis 800 mm betrug, erreichte dieser Fehler 0·5 bis 0·7%. Es entsprach daher in Wirklichkeit einem um 0·5% kleinern Druck die um 0·5% kleinere Ordinate. Der letzte Kurvenpunkt muss also bei *An* liegen. Die Kurve I geht dabei in die einen kleinern stumpfen Winkel bildende Kurve I' über. Das Gleiche gilt aber auch für die Kurve II. Auch diese muss in die Lage II' gedreht werden. Wird sie nun verlängert, so schneidet sie die *Y*-Achse bei dem richtigen Werte K_1'. Es war also der Wert K_1 zu klein, das aus ihm berechnete Molargewicht zu gross gefunden worden. War der

richtige Wert A_1 von An und von der Y-Achse in der Kurvenrichtung gleich weit entfernt, so betrug auch dieser Fehler ungefähr 0·5 %. Er war im allgemeinen kleiner, da A_1 der Y-Achse gewöhnlich näher lag. Ebenso musste er bei niedrigern Temperaturen kleiner werden, was auch bei jedem der Diagramme Ramsays und Steeles zutrifft, wenn die bei niedrigern Temperaturen gemessenen Kurven nicht willkürlich, wie es bei Ramsay und Steele geschieht, sondern geradlinig extrapoliert werden. (Vgl. z. B. das von Ramsay und Steele gezeichnete Diagramm, Fig. 5.)

Es ergäbe sich also die merkwürdige Tatsache, dass bei höherer Temperatur eine stärkere Association der Moleküle stattfände als bei niederer. Dass die von Ramsay und Steele gefundene Abweichung in homologen Reihen vom Siedepunkte der Substanz abhängt, ist wohl nur eine zufällige Erscheinung, die bei der geringen Anzahl der untersuchten Substanzen immerhin zustande kommen konnte[1]). Es zeigt sich also, dass sich die von Ramsay und Steele gefundenen Abweichungen durch einen Versuchsfehler erklären lassen.

Zum Schlusse sei noch betreffs der Genauigkeit der Oberflächenbestimmung erwähnt, dass der mittlere Fehler der Oberflächenmessung 5 % betrug, da der Durchmesser der Glaswolle auf 5 % genau bestimmt war. Innerhalb dieser Grenzen war auch der Durchmesser der Messröhre genügend konstant, so dass auch deren Oberfläche mit etwa der gleichen Genauigkeit bekannt war.

5. Versuchsergebnisse und Diskussion.

Die Versuche wurden mit Chloroform, Benzol, Alkohol, Äther und Essigsäure ausgeführt. Die verwendeten Proben waren von der Firma Kahlbaum bezogen und besonders rein. Sie wurden noch weiter gereinigt, ehe sie in die Versuchsgefässchen gefüllt wurden. Im folgenden wird bei einem Versuche gezeigt werden, welche Korrektionen bei der Berechnung der Versuchsergebnisse an den direkt gemessenen Grössen angebracht wurden. Bei den übrigen Versuchen werden nur die Endwerte angeführt werden.

Chloroform war durch Ausschütteln mit H_2SO_4, Waschen, Trocknen mit $CaCl_2$ gereinigt und sott bei 59·9 bis 60·0° unter 733 mm Druck

[1]) Es lassen sich übrigens auch Anhaltspunkte dafür finden, dass bei Substanzen, die homologen Reihen angehören, die Fehlergrösse mit der Siedetemperatur korrespondiert. Ein Blick auf die Zeichnung lehrt, dass der Fehler um so grösser ist, je grösser der spitze Winkel ist, den die Kurve mit der Y-Achse bildet. Für Substanzen, die homologen Reihen angehören, wächst dieser Winkel und somit auch der Versuchsfehler mit deren Siedepunkt.

konstant. Eine Probe wurde über P_2O_5 getrocknet und in die Versuchsgefässchen destilliert.

Versuch I (ohne Glaswolle).

Angewandte Substanzmenge $m = 0{\cdot}1035$ g.

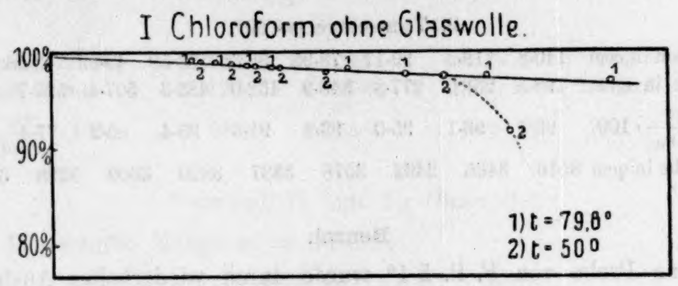


Fig. 6.

1. Temperatur $t = 79{\cdot}8°$.

v Volumen in ccm	121·1	110·8	90·66	80·48	60·07	50·14	40·10	31·12
Druck[1]) p in mm (Quecksilber von 0°)	147·0	169·7	206·3	231·7	311·1	370·5	462·4	575·0
$\frac{p.v.100}{p_n v_n} = q$ in %	99·4	98·9	98·4	98·1	98·0	97·8	97·5	96·8

2. Temperatur $t = 50°$.

v Volumen in ccm	110·8	90·60	80·49	70·28	50·17	40·11	31·09
p Druck in mm	157·0	190·4	213·5	235·7	341·3	425·2	531·7
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	99·7	99·2	98·7	98·5	98·1	97·8	91·8
f = Fläche in qcm	248	213	181	158	112	90	70

Versuch II (4 g Glaswolle). Angewandte Menge 0·1701 g.

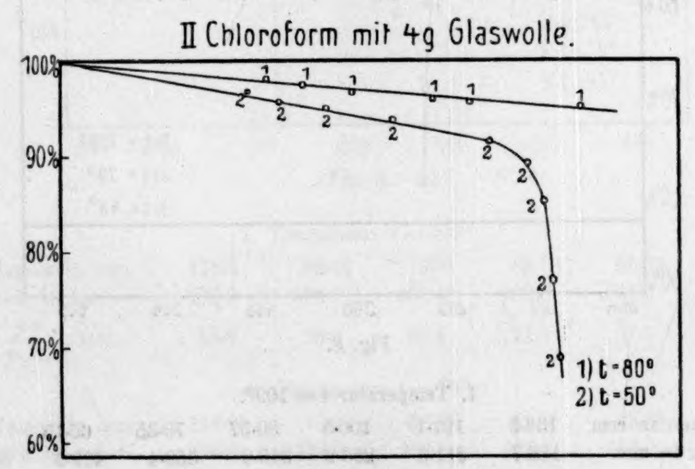


Fig. 7.

[1]) Die Tension des Quecksilberdampfes wurde nicht berücksichtigt.

1. Temperatur $t = 80°$.

v Volumen in ccm	142·8	119·5	99·17	78·95	68·75	58·65
p Druck in mm	215·1	255·3	305·8	381·7	437·1	598·4
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	98·0	97·4	96·8	96·2	96·1	95·1

2. Temperatur $t = 50°$.

v Volumen in ccm	140·8	119·5	99·17	78·95	58·65	53·50	48·62	43·56	38·50
p Druck in mm	198·5	233·0	277·3	343·9	452·0	483·3	507·4	520·7	525·5
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	96·7	96·1	95·0	93·8	91·6	89·4	85·2	77·4	69·9
f = Fläche in qcm	3516	3468	3432	3378	3337	3320	3309	3298	3286

Benzol.

Eine Probe von F. P. 5·4° wurde durch wiederholtes Ausfrieren gereinigt und über P_2O_5 destilliert.

Versuch I (ohne Glaswolle).

Angewandte Menge $m = 0{\cdot}0865$ g.

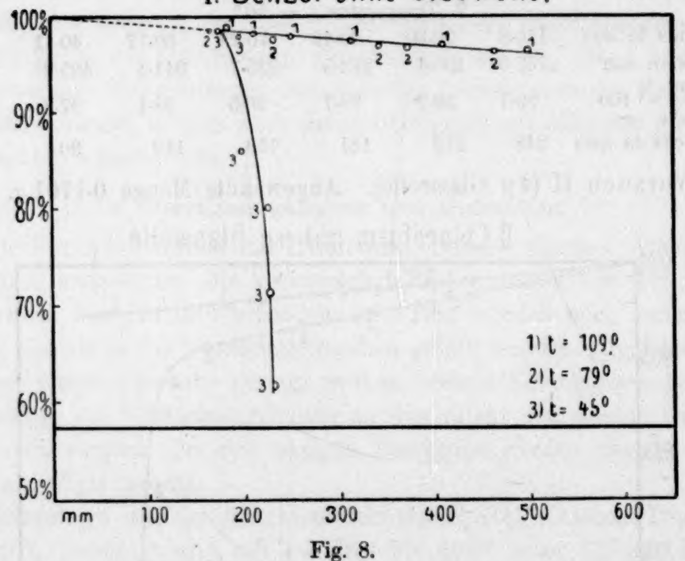


Fig. 8.

1. Temperatur $t = 109°$.

v Volumen in ccm	138·3	121·1	100·8	80·57	70·35	60·15	50·21
p Druck in mm	186·7	211·6	253·2	315·0	359·4	419·9	501·5
$p = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	99·0	98·3	97·8	97·4	96·9	96·8	96·6

2. Temperatur $t = 79°$.

v Volumen in ccm	136·3	100·8	80·57	70·35	50·51
p Druck in mm	176·3	235·8	292·4	334·1	467·0
$p = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	98·7	97·6	96·8	96·5	96·4

3. Temperatur $t = 45°$.

v Volumen in ccm	121·1	100·8	80·57	70·35	60·15
p Druck in mm	179·0	187·8	224·1	225·4	226·0
$p = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	98·6	86·0	80·3	71·9	61·8

Versuch II (mit 4 g Glaswolle).

Angewandte Menge $m = 0·1084$ g.

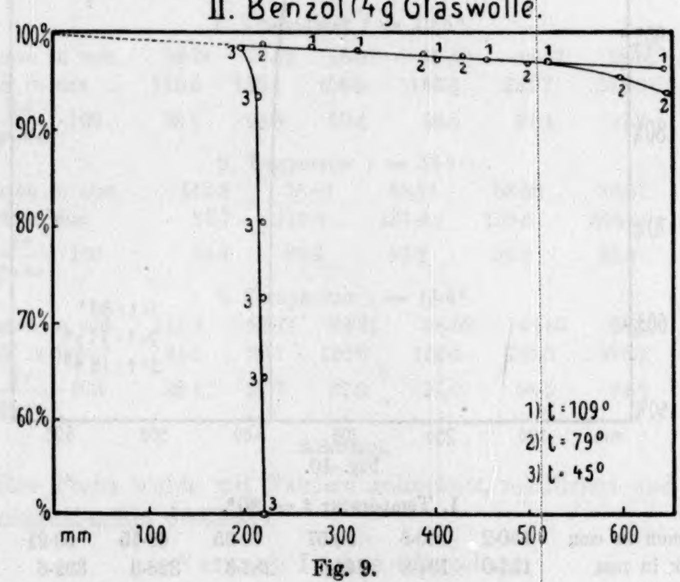


Fig. 9.

1. Temperatur $t = 109°$.

v Volumen in ccm	119·5	99·46	79·02	68·78	58·59	48·63
p Druck in mm	270·0	324·1	402·4	462·5	541·2	645·9
$p = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	98·8	98·0	97·4	97·4	97·1	96·2

2. Temperatur $t = 79°$.

v Volumen in ccm	118·25	79·02	68·78	58·59	48·63	43·69
p Druck in mm	220·8	378·7	433·2	503·2	598·0	653·8
$p = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	99·0	98·1	97·7	96·7	95·4	93·7

3. Temperatur $t = 45^{\circ}$.

v Volumen in ccm	137·8	119·4	99·36	89·05	78·94	58·65
p Druck in mm	197·7	216·2	223·2	224·1	225·1	226·1
$p = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	98·9	93·6	80·5	72·5	64·5	48·1

Äther.

Eine Probe wurde in der üblichen Weise mit Natrium gereinigt.

Versuch I (ohne Glaswolle).

Angewandte Menge $m = 0{\cdot}0675$.

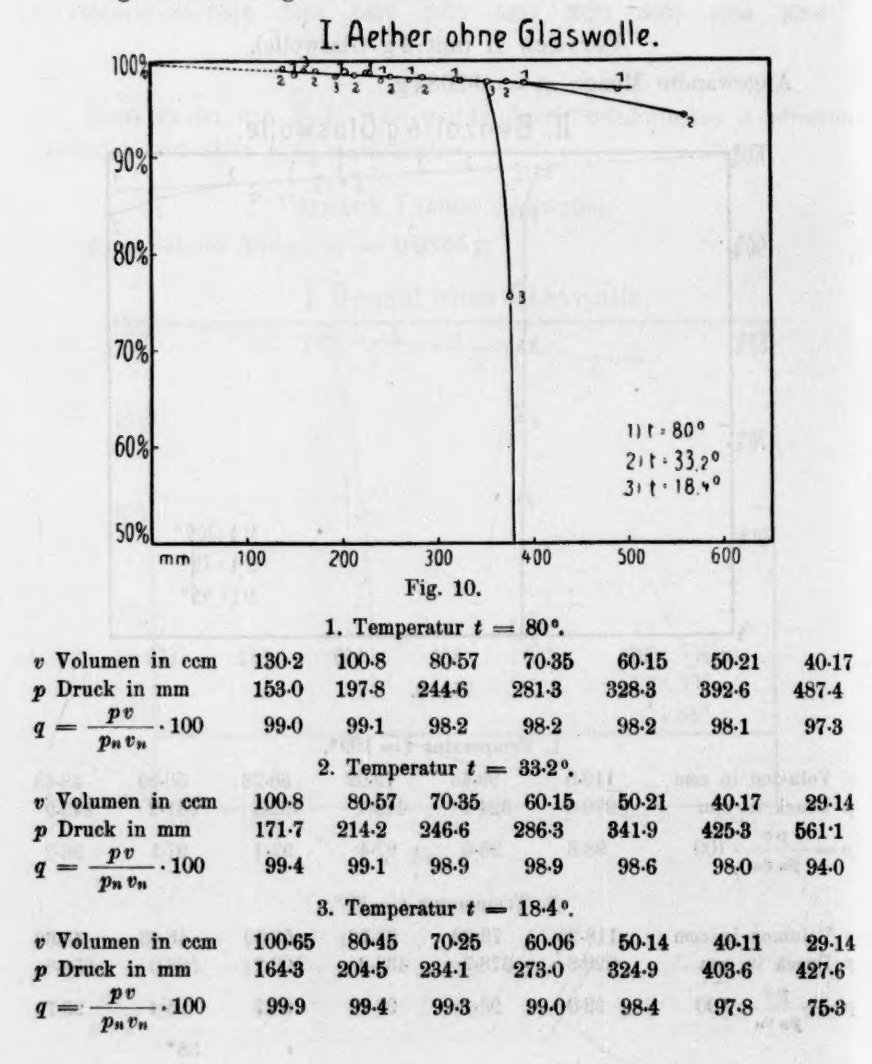


Fig. 10.

1. Temperatur $t = 80^{\circ}$.

v Volumen in ccm	130·2	100·8	80·57	70·35	60·15	50·21	40·17
p Druck in mm	153·0	197·8	244·6	281·3	328·3	392·6	487·4
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	99·0	99·1	98·2	98·2	98·2	98·1	97·3

2. Temperatur $t = 33{\cdot}2^{\circ}$.

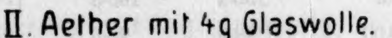
v Volumen in ccm	100·8	80·57	70·35	60·15	50·21	40·17	29·14
p Druck in mm	171·7	214·2	246·6	286·3	341·9	425·3	561·1
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	99·4	99·1	98·9	98·9	98·6	98·0	94·0

3. Temperatur $t = 18{\cdot}4^{\circ}$.

v Volumen in ccm	100·65	80·45	70·25	60·06	50·14	40·11	29·14
p Druck in mm	164·3	204·5	234·1	273·0	324·9	403·6	427·6
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	99·9	99·4	99·3	99·0	98·4	97·8	75·3

Versuch II (mit 4 g Glaswolle).

Angewandte Menge $m = 0{\cdot}0375$ g.



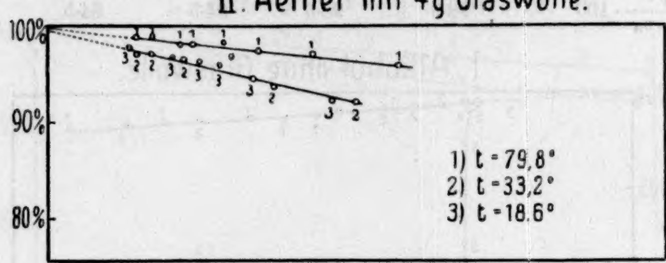


Fig. 11.

1. Temperatur $t = 79{\cdot}8^{\circ}$.

v Volumen in ccm	99·24	79·02	68·81	58·60	48·67	38·62	28·64
p Druck in mm	110·8	138·1	158·5	186·3	221·7	278·8	370·8
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	99·7	98·5	98·4	98·5	97·4	97·2	95·9

2. Temperatur $t = 33{\cdot}2^{\circ}$.

v Volumen in ccm	112·3	78·91	68·71	58·52	38·57	28·60
p Druck in mm	84·7	119·6	137·4	159·8	238·6	319·3
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	98·4	97·6	97·2	96·8	93·9	92·3

3. Temperatur $t = 18{\cdot}6^{\circ}$.

v Volumen in ccm	111·3	99·11	68·71	58·52	48·60	38·57	28·60
p Druck in mm	81·1	90·7	130·0	152·5	181·5	226·2	299·1
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	98·1	97·7	97·0	97·0	96·5	94·8	92·9

Alkohol.

Eine Probe wurde mit Natrium getrocknet, rektifiziert und in die Versuchsgefässchen destilliert.

Versuch I (ohne Glaswolle).

Angewandte Menge $m = 0{\cdot}0391$ g.

1. Temperatur $t = 107{\cdot}8^{\circ}$.

v Volumen in ccm	129·3	100·8	80·57	70·35	60·15	50·21	40·17
p Druck in mm	155·8	198·8	247·0	282·9	329·8	394·5	491·2
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	99·7	99·2	98·5	98·4	98·2	98·1	97·7

2. Temperatur $t = 79{\cdot}8^{\circ}$.

v Volumen in ccm	100·8	80·57	70·35	60·15	50·21	40·17	33·21
p Druck in mm	184·4	229·4	261·8	307·0	364·5	454·3	546·0
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	99·6	99·0	98·5	98·9	97·9	97·5	96·9
f	226	180	157	135	112	90·0	74

3. Temperatur $t = 45{\cdot}6^{\circ}$.

v Volumen in ccm	125·3	100·8	90·68	80·57	70·35
p Druck in mm	135·4	165·3	176·4	177·3	179·0
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	99·9	98·6	94·9	84·5	74·4

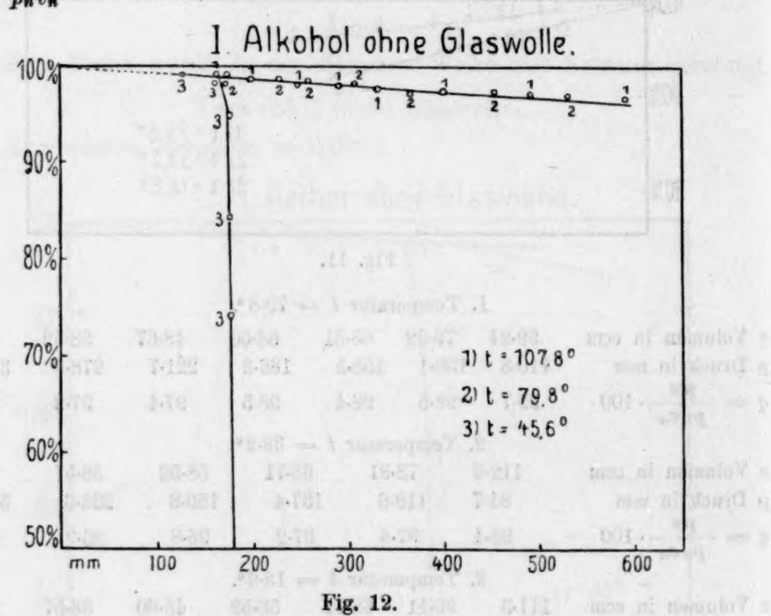


Fig. 12.

Versuch II (4 g Glaswolle).

Angewandte Menge $m = 0{\cdot}0680$ g.

1. Temperatur $t = 108{\cdot}2^{\circ}$.

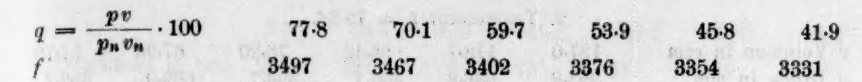
v Volumen in ccm	136·8	119·5	99·17	78·95	68·75	58·65	50·62
p Druck in mm	253·0	288·9	345·1	430·3	486·1	576·0	660·8
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	98·5	98·5	97·9	96·7	96·0	96·0	95·0
f	3509	3467	3402	3376	3354	3331	3313

2. Temperatur $t = 79{\cdot}8^{\circ}$.

v Volumen in ccm	136·8	119·5	99·17	78·95	68·75	58·65	48·62
p Druck in mm	231·6	263·0	316·3	390·9	447·1	519·5	617·0
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	97·6	96·9	96·8	95·2	94·8	93·8	92·5
f	3509	3467	3422	3376	3354	3331	3309

3. Temperatur $t = 45{\cdot}4^{\circ}$.

v Volumen in ccm	132·8	119·5	99·17	78·95	68·75	58·65
p Druck in mm	170·3	172·3	176·3	177·3	178·3	178·8



$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	77·8	70·1	59·7	53·9	45·8	41·9
f	3497	3467	3402	3376	3354	3331

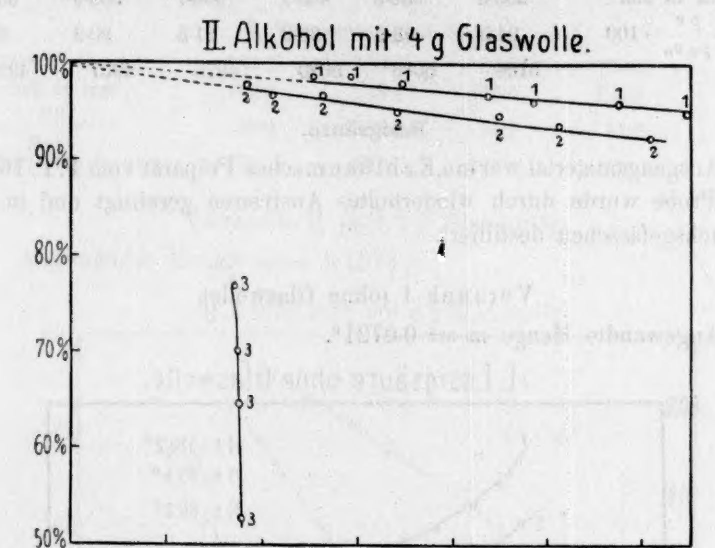


Fig. 13.

Versuch III (6 g Glaswolle).

Angewandte Menge $m = 0{\cdot}0890$ g.

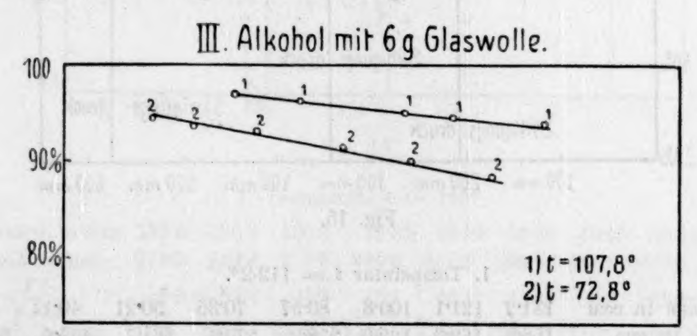


Fig. 14.

1. Temperatur $t = 107{\cdot}8°$.

v Volumen in ccm	118·7	98·42	78·20	67·98	60·78
p Druck in mm	375·8	449·6	559·1	619·8	709·2
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	97·3	96·5	95·4	94·7	94·0

2. Temperatur $t = 79\cdot8°$.

v Volumen in ccm	137·0	118·7	98·42	78·20	67·98	57·78
p Druck in mm	293·8	336·8	403·1	496·7	565·0	653·7
$q = \frac{p v}{p_n v_n} \cdot 100$	94·5	93·9	93·2	91·5	90·2	88·7
f	5106	5066	5020	4975	4957	4929

Essigsäure.

Ausgangsmaterial war ein Kahlbaumsches Präparat vom F. P. 16·6°; eine Probe wurde durch wiederholtes Ausfrieren gereinigt und in die Versuchsgefässchen destilliert.

Versuch I (ohne Glaswolle).

Angewandte Menge $m = 0\cdot0721°$.

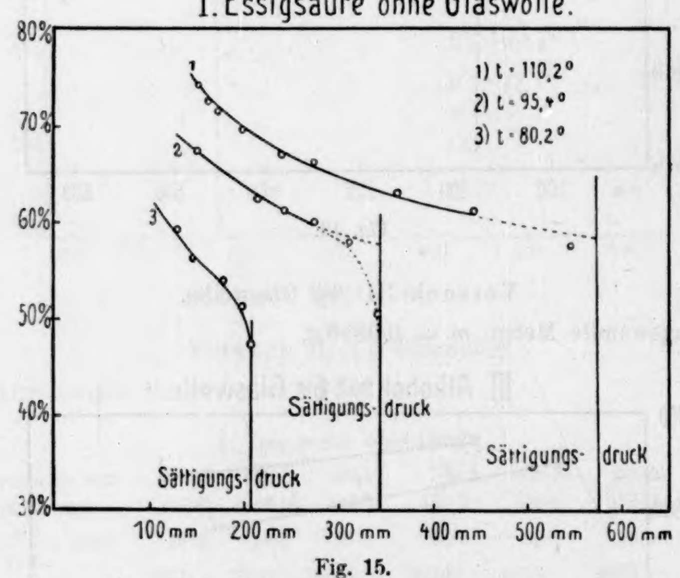


Fig. 15.

1. Temperatur $t = 112\cdot2°$.

v Volumen in ccm	131·2	121·1	100·8	80·57	70·35	50·21	40·17	30·19
p Druck in mm	158·8	169·3	199·0	238·2	270·3	361·7	437·6	549·2
$q = \frac{p v}{p_n v_n} \cdot 100$	72·6	71·4	69·9	66·8	66·1	63·2	61·2	57·8
f Oberfläche in qcm	294	271	226	179	155	112	90	67

2. Temperatur $t = 95\cdot4°$.

v Volumen in ccm	123·1	100·8	80·57	70·35	60·24	50·21	40·21
p Druck in mm	146 5	174·4	209·7	235·7	270·1	313·4	345·3

$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	66·9	65·9	62·6	61·4	60·2	58·3	51·4
f Oberfläche in qcm	276	226	179	155	134	112	90

3. Temperatur $t = 80{\cdot}2^{\circ}$.

v Volumen in ccm	121·1	100·8	80·57	70·35	60·24
p Druck in mm	128·9	148·4	177·5	194·3	208·4
$q = \frac{pv}{p_n v_n}$	59·0	56·5	54·1	51·6	47·4
f Oberfläche in qcm	271	226	179	155	134

Versuch II (mit 2 g Glaswolle).

Angewandte Menge $m = 0{\cdot}1374$ g.

II. Essigsäure mit 2 g Glaswolle.

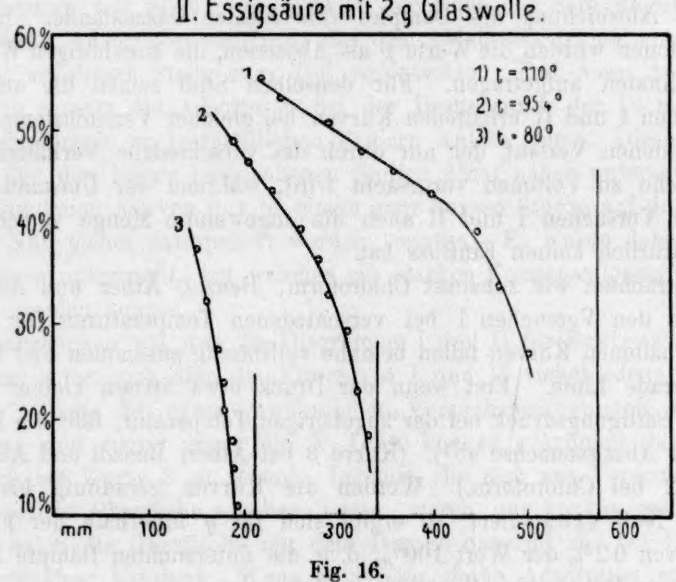


Fig. 16.

1. Temperatur $t = 110^{\circ}$.

v Volumen in ccm	138·6	120·3	100·3	79·81	69·59	59·38	49·45	39·41	29·42
p Druck in mm	217·2	242·6	277·5	326·6	359·3	296·6	434·6	468·4	500·4
$q = \frac{pv}{p_n v_n}$	55·5	53·8	51·3	48·1	46·1	43·4	39·6	39·1	27·2
f Oberfl. in qcm	1920	1870	1830	1780	1756	1734	1710	1690	1680

2. Temperatur $t = 95{\cdot}5^{\circ}$.

v Volumen in ccm	137·6	120·3	100·3	79·87	69·59	59·38	49·45	39·41	29·42
p Druck in mm	187·3	204·7	229·6	261·3	277·1	291·3	313·7	318·4	330·8
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	49·0	46·9	43·8	39·8	36·7	32·9	29·5	23·3	18·5
f Oberfläche in qcm	1920	1870	1830	1780	1775	1743	1710	1690	1680

3. Temperatur $t = 80°$.

v Volumen in ccm	128·6	100·3	79·87	69·59	59·38	49·45	39·41	29·42
p Druck in mm	149·9	163·3	173·5	175·8	181·6	184·8	189·2	192·7
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	38·2	32·5	27·5	24·3	21·4	18·1	14·8	11·2
f Oberfläche in qcm	1886	1830	1780	1775	1734	1710	1690	1680

Aus den Werten von m und T $(= t + 273)$, ferner dem theoretischen Molargewicht M und der Gaskonstante R wurde $p_n v_n = \frac{mRT}{M}$ berechnet. q gibt also an, wieviel Prozente das Produkt pv von dem Werte $p_n v_n$ beträgt, der sich ergäbe, wenn der Dampf sich wie ein ideales Gas vom Molargewicht M verhielte, und bildet daher ein Mass für die Abweichung des Dampfes vom idealen Gaszustande. In den Diagrammen wurden die Werte p als Abszissen, die zugehörigen Werte q als Ordinaten aufgetragen. Für denselben Stoff zeigen die aus den Versuchen I und II erhaltenen Kurven bei gleicher Versuchstemperatur verschiedenen Verlauf, der nur durch das verschiedene Verhältnis von Oberfläche zu Volumen verursacht wird, während der Umstand, dass bei den Versuchen I und II auch die angewandte Menge verschieden war, natürlich keinen Einfluss hat.

Betrachten wir zunächst Chloroform, Benzol, Äther und Alkohol. Die aus den Versuchen I bei verschiedenen Temperaturen für einen Stoff erhaltenen Kurven fallen beinahe vollständig zusammen und bilden eine gerade Linie. Erst wenn der Druck etwa 50 mm kleiner wird, als der Sättigungsdruck bei der zugehörigen Temperatur, fällt die Kurve steil zur Abszissenachse ab[1]). (Kurve 3 bei Äther, Benzol und Alkohol, Kurve 2 bei Chloroform.) Werden die Kurven geradlinig bis zum Drucke Null extrapoliert, so ergibt sich für q innerhalb der Fehlergrenze von 0·2% der Wert 100%, d. h. die untersuchten Dämpfe haben bei diesem Drucke das theoretische Molargewicht.

Bei den Diagrammen II zeigt sich nun, dass bei starker, ungefähr 25facher Vergrösserung der Oberfläche die für verschiedene Temperaturen erhaltenen Kurven auseinandergehen. Dabei sind die Kurven 1, bei welchen die Versuchstemperatur über dem Siedepunkt der Substanz lag, beinahe identisch mit den entsprechenden Geraden von I; dagegen schneiden die für die niedern Temperaturen erhaltenen Kurven die

[1]) Aus obigem folgt, dass bei einer Dampfdichtebestimmung nach der Hofmannschen Methode die Versuchstemperatur nicht über dem Siedepunkt des untersuchten Dampfes zu liegen braucht, da sein Sättigungsdruck gleich dem Atmosphärendrucke, der Druck, unter welchem er steht, der Länge der absperrenden Quecksilbersäule entsprechend kleiner ist.

X-Achse unter einem kleinern Winkel. Bei Benzol ist der Unterschied der Kurven für verschiedene Temperaturen kaum zu bemerken, etwas grösser ist er bei Äther und Chloroform und sehr deutlich bei Alkohol, namentlich wenn für diesen Stoff auch das Diagramm von Versuch III mit verglichen wird, bei welchem 6 g Glaswolle angewandt waren. Eine ungefähre Schätzung ergibt, dass in den Kurven 1 der Diagramme I der durch Adsorption verursachte Fehler 0·02 % beträgt, also auch nicht bei genauern Messungen als unsern berücksichtigt zu werden brauchte. Es ergibt sich somit, dass es möglich wäre, genaue Werte des Molargewichtes von Dämpfen aus Dichtemessungen zu ermitteln, falls ein genügend genaues Versuchsverfahren gewählt wird.

Dagegen war es möglich, dass in der Nähe des Sättigungsdruckes eine starke Adsorption stattfand, die den Abfall der früher erwähnten Kurven an dieser Stelle zum Teil verursachte. Traf diese Annahme zu, dann musste die Adsorption bei der Bestimmung der Dichten gesättigter Dämpfe zu beträchtlichen Fehlern Anlass geben. Diese Frage wurde bei den bisher besprochenen Stoffen nicht näher untersucht, da die gefundenen Kurven nur in einem ganz kurzen Stücke auf die Oberfläche Null sicher extrapoliert werden konnten. Es wurde daher noch Essigsäure untersucht, bei welcher ein starker Kondensationseffekt erwartet werden konnte.

Vergleichen wir nun die Diagramme I und II für Essigsäure, so fällt uns sofort auf, dass die Kurven in I und II verschiedene Gestalt haben. Jene, die unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen erhalten werden, sind zuerst gegen die X-Achse konvex gekrümmt (besonders deutlich bei Kurve 3 zu sehen). Letztere, die sich aus Versuchen mit vergrösserter Oberfäche ergeben hatten, waren nur konkav gekrümmt. Bei I nahm die Oberfläche mit dem Drucke dauernd ab, bei II blieb sie angenähert konstant. Wenn nun eine starke Adsorption stattfand, wobei die von der Oberflächeneinheit adsorbierte Menge in der Nähe des Sättigungsdruckes stark zunahm, musste in I die gesamte adsorbierte Menge zunächst infolge der Verkleinerung der Oberfläche abnehmen, dann aber wieder rasch wachsen. Durch diese Annahme, die durch die folgenden Rechnungen bestätigt wurde, lässt sich die Gestalt der Kurven in I erklären. Es wurde nun berechnet, wie die Kurven 1 und 2 für Essigsäure verlaufen müssten, wenn die Oberfläche den Wert Null hätte.

Die Berechnung geschah in folgender Weise. Zunächst wurden aus den Tabellen I und II durch geradlinige Interpolation für gleiche Werte des Druckes p bei gleicher Temperatur die zugehörigen Werte

von q, nämlich q_I und q_{II}, ermittelt. Ebenso wurden durch geradlinige Interpolation die zugehörigen Werte der Oberfläche f_I und f_{II} bestimmt. Ist nun r die von 1 qcm Oberfläche unter dem Drucke p adsorbierte Menge Essigsäure, ausgedrückt in Grammen, q das Verhältnis von dem theoretischen Molargewicht zu demjenigen, das gefunden würde, wenn keine Adsorption stattfände, m_I, bzw. m_{II} die angewandte Menge Essigsäure, dann ist:

$$q_I = q \frac{m_I - r f_I}{m_I}$$

$$q_{II} = q \frac{m_{II} - r f_{II}}{m_{II}}.$$

Aus diesen beiden Gleichungen können für jeden Wert p die zugehörigen Werte von q und r berechnet werden.

$m_I = 0{\cdot}1374$ g, $m_{II} = 0{\cdot}0721$ g.

p in mm	q_I in %	f_I in qcm	q_{II} in %	f_{II} in qcm	q in %	r in mg
			Temperatur = 110°.			
225	55·0	1910	68·5	192	71·6	0·016
250	53·5	1860	67·0	170	69·6	0·017
300	50·0	1800	65·0	136	67·5	0·020
350	46·6	1760	63·2	125	65·6	0·024
400	43·5	1730	61·8	100	64·0	0·027
450	39·0	1700	60·7	85	63·0	0·030
500	27·0	1680	59·0	65	61·5	0·046
			Temperatur = 95·5°.			
187·3	49·0	1920	64·7	205	67·5	0·014
200	47·9	1890	64·0	187	66·5	0·015
225	44·3	1840	62·5	163	65·0	0·017
250	40·9	1790	60·9	145	63·9	0·020
300	31·6	1720	58·5	117	61·6	0·028
325	21·7	1690	57·5	105	60·4	0·038
			Temperatur = 80°.			
150	38·3	1880	56·7	225	62·0	0·027
160	34·2	1845	55·6	205	61·5	0·034
170	28·7	1815	54·7	189	61·2	0·040
180	22·7	1750	53·7	174	61·0	0·050
190	14·0	1685	52·2	161	60·2	0·059

Es wurde nun wieder p als Abszisse, q als Ordinate aufgetragen; es ergaben sich, wie aus den Diagrammen ersichtlich, fast vollkommen gerade Linien.

Es konnte auch nachgewiesen werden, dass die Dichte des gesättigten Dampfes infolge der starken Adsorption fehlerhaft bestimmt

worden ist. Diese Grösse war für die verschiedenen Temperaturen von Ramsay und Young nach der Isothermenmethode[1]) ermittelt worden. Dieses Verfahren bestand darin, dass in einem Hofmannschen Apparate die Dichte des ungesättigten Dampfes bei verschiedener Temperatur und unter verschiedenem Drucke bestimmt wurde. Die Temperaturen wurden nun als Ordinaten, die bei konstantem Drucke gefundenen Dichten als Abszissen aufgetragen und diese Isobaren bis zu der Temperatur geradlinig extrapoliert, bei welcher der Druck gleich dem Sättigungsdrucke, die Dichte also die des gesättigten Dampfes wurde. Ramsay und Young fanden, dass die Dichte des gesättigten Dampfes

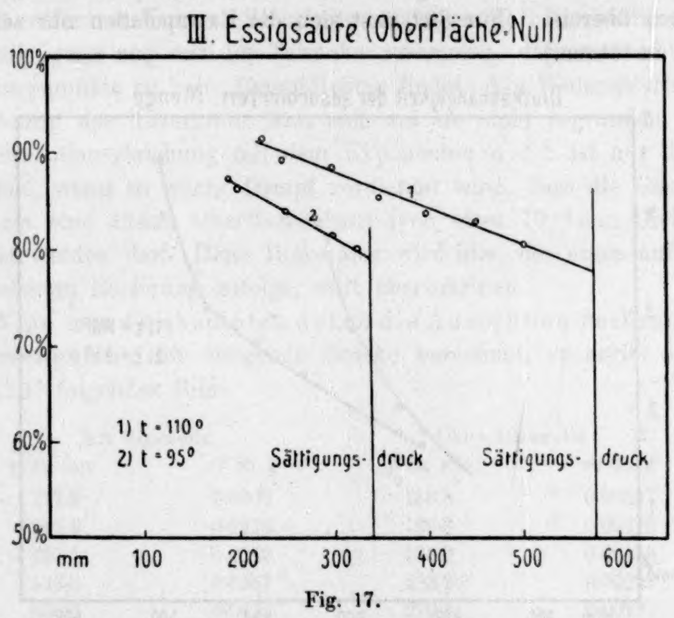


Fig. 17.

der Essigsäure bis 150° abnimmt und dann wieder ansteigt. Sie suchten diese auffällige, bei andern Stoffen nicht beobachtete Erscheinung durch eine zunächst auftretende Dissociation des Essigsäuredampfes zu erklären.

Sie fanden z. B. für die Dichte bezogen auf Sauerstoff für eine Temperatur von:

90° den Wert 51·40,
100° „ „ 50·90,
110° „ „ 50·16.

Es wurden nun die Kurven 1 und 2 in Diagramm I unter den-

---

[1]) Vgl. Journ. Chem. Soc. **49, 790 ff.** (1886).

selben Bedingungen, wie bei Ramsay und Young, nämlich vor dem Auftreten der starken Adsorption, bis zum Sättigungsdrucke extrapoliert, wobei sich für q_I bei 110° der Wert 60·0°/₀, bei 95° der Wert 58·0°/₀ ergab. Die zugehörigen Dichten wurden gefunden, indem die normale Dichte der Essigsäure = 30 (Molargewicht = 60) durch q_I dividiert wurde.

Es wurde als Dichte gefunden für:

95° 51·0,
110° 50·0.

Diese Werte stimmen gut mit den von Ramsay und Young gefundenen überein. (Für 80° lässt sich die Extrapolation nur sehr unsicher ausführen.)

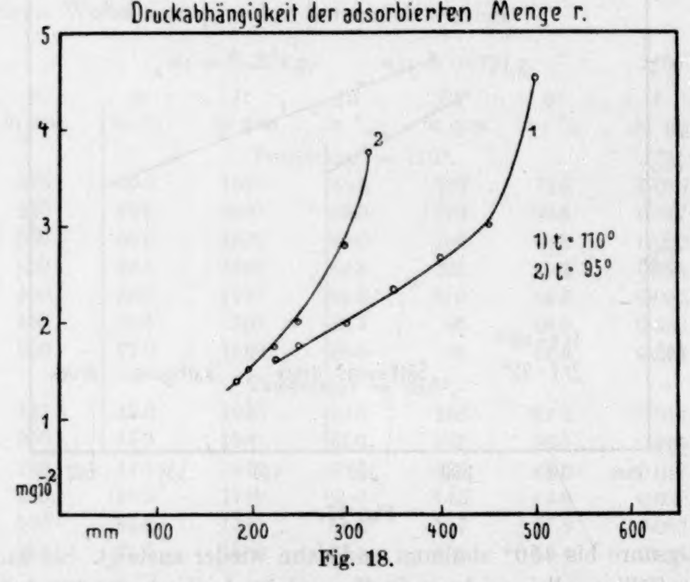


Fig. 18.

Nun wurden die auf die Oberfläche Null extrapolierten Kurven auf Tafel III bis zum Sättigungsdrucke verlängert und für q die Werte 57·5 und 59·5 erhalten. Diese ergaben folgende Dichten:

für 80° die Dichte = 50·0,
für 95° die Dichte = 50·6,
für 110° die Dichte = 52·1.

Diese Werte der Dichte zeigen die normale Reihenfolge. Ramsay und Young fanden also eine abnorm hohe Dichte der Essigsäure bei den niedern Temperaturen, weil sie die Extrapolation bereits im Gebiete starker Adsorption ausführten. Durch diese wurde

erstens die angewandte Menge verkleinert, zweitens die Richtung der Kurven geändert. Dieser zweite Fehler macht sich bei den Bestimmungen der Dichte des gesättigten Dampfes geltend, wenn die Isothermenmethode, der andere, wenn die andern Verfahren angewendet werden.

Trägt man die pro qcm bei 110 und 95·5° adsorbierten Mengen r als Ordinaten, die Drucke p als Abszissen auf, so sieht man r zunächst proportional zu p wachsen, dann aber stärker. Das Adsorptionsgesetz in seiner gewöhnlichen Form, mit kleinerm Exponenten als 1, gilt aber hier nicht. Diese theoretisch für die nicht sehr weit vom Sättigungsdrucke entfernten Kurventeile bereits vorausgesagte[1]) Erscheinung ähngt jedenfalls ganz eng mit der Tatsache zusammen, dass man stets beim Sättigungspunkte zu hohe Dampfdichten findet. Ein Widerspruch gegen die Theorie der Adsorption lässt sich auf sie nicht begründen. Denn die Adsorptionsgleichung mit dem Exponenten $n < 1$ ist nur dann zu erwarten, wenn so wenig Dampf verdichtet wird, dass die Dampfhaut noch als eine dünne Oberflächenhaut (von etwa 10^{-7} mm Dicke) betrachtet werden darf. Diese Dicke aber wird hier, der unten auf S. 610 angegebenen Rechnung zufolge, weit überschritten.

Wenn man die absoluten durch die Adsorption verbrauchten Stoffmengen rf für steigende Drucke berechnet, so ergibt sich bei $t = 110°$ folgendes Bild:

Mit Glaswolle		Ohne Glaswolle	
p in mm	rf in g	p in mm	rf in g
217·2	0·0307	158·8	0·00397
242·6	0·0318	169·3	0·00375
277·5	0·0342	199·0	0·00339
326·6	0·0387	238·2	0·00299
359·3	0·0425	270·3	0·00283
396·6	0·0457	361·7	0·00273
434·6	0·0493	437·6	0·00261

Bei dem Versuche mit Glaswolle sinkt die Oberfläche von 1920 qcm auf 1680 qcm, also nur um etwa 12%. Würde man für diese Änderung eine Korrektur an $r.f$ anbringen, so würde sich ein Ansteigen von etwa 0·031 auf 0·054 ergeben, während der Druck fast genau im Verhältnis 1 zu 2 steigt. Die relative Zunahme der adsorbierten Menge bleibt also etwas hinter der des Druckes zurück, um erst nahe bei der Sättigung stark zu wachsen. Dies entspricht dem früher erwähnten Falle 2 (S. 569).

[1]) Vgl. Freundlich, Kapillarchemie S. 178.

Bei dem Versuche ohne Glaswolle ist der Fall 3 (S. 569) realisiert, denn die Oberfläche nimmt nahezu proportional dem Volumen ab. Das von der Theorie geforderte Verhalten ist also auch hier, wie die Abnahme von $r.f$ zeigt, erfüllt.

Nachdem nun der Adsorptionseffekt eliminiert ist, gestatten die Zahlen die Berechnung der Anomalie des Essigsäuredampfes, d. h. der Komplexkonstanten.

In den folgenden Tabellen steht das Ergebnis dieser Rechnung.

Wir bezeichnen im Sinne der frühern Formeln[1]) mit c' die Konzentration, die vom idealen Molargewichte 60·04 gefordert wird, mit v' das für den Adsorptionseffekt korrigierte Dampfvolumen von 1 g in Litern, mit p' den Druck in Atmosphären, mit Σc die wirkliche Dampfkonzentration. Es ist dann:

$$c' = \frac{1}{60{\cdot}05} \cdot \frac{1}{v'}, \quad \text{und:} \quad \Sigma c = \frac{p'}{RT},$$

c_2 ist die Konzentration der dimeren Säure, c_1 die der monomeren, $k_2 = \frac{c_2}{c_1^2}$ die Komplexkonstante.

$t = 110^0$. $RT = 31{\cdot}44$.

p'	v'	Σc	c'	c_2	c_1	k_2
0·2088	1·910	6·65.10⁻³	8·72.10⁻³	2·07.10⁻³	4·58.10⁻³	0·10.10³
0·2232	1·758	7·10 „	9·47 „	2·37 „	4·73 „	0·11 „
0·2620	1·464	8·33 „	11·36 „	3·03 „	5·30 „	0·11 „
0·3139	1·175	9·99 „	14·16 „	4·17 „	5·82 „	0·12 „
0·3560	1·030	11·32 „	16·15 „	4·83 „	6·49 „	0·12 „
0·4755	0·749	15·12 „	22·22 „	7·10 „	8·02 „	0·11 „
0·5760	0·608	18·31 „	27·15 „	8·84 „	9·47 „	0·10 „
						0·11.10³

$t = 95{\cdot}5^0$. $RT = 29{\cdot}42$.

p'	v'	Σc	c'	c_2	c_1	k_2
0·2297	1·452	7·81.10⁻³	11·47.10⁻³	3·66.10⁻³	4·15.10⁻³	0·21.10³
0·2760	1·161	9·39 „	14·34 „	4·95 „	4·44 „	0·25 „
0·3103	1·014	10·55 „	16·44 „	5·89 „	4·66 „	0·27 „
0·3556	0·872	12·14 „	19·10 „	6·96 „	5·18 „	0·26 „
0·4117	0·733	14·00 „	22·72 „	8·72 „	5·78 „	0·31 „
						0·25.10³

$t = 80{\cdot}2^0$. $RT = 28{\cdot}98$.

p'	v'	Σc	c'	c_2	c_1	k_2
0·1954	1·539	6·75.10⁻³	10·82.10⁻³	4·07.10⁻³	2·68.10⁻³	0·57.10³
0·2338	1·260	8·06 „	13·22 „	5·15 „	2·91 „	0·60 „
0·2560	1·137	8·84 „	14·64 „	5·80 „	3·04 „	0·63 „
						0·60.10³

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 68, 625 (1909).

Die letzten beiden Tabellen ergeben etwas unsichere Werte für k_2. Der Gang kann reell sein, er ist aber unvergleichlich viel kleiner als der, welchen die nicht für Adsorption korrigierten Zahlen ergeben. Für 80·2° erhält man aus den unkorrigierten Resultaten statt 0·57, 0·60 und 0·63 die Werte 2·2, 5·2 und 30·6.

Die drei neugewonnenen Konstanten lassen eine weitere[1]) Prüfung der Formel:

$$k_2 . P = \text{konst.}$$

zu, in der P den Sättigungsdampfdruck bedeutet. Unter I ist diese Berechnung mitgeteilt, während unter II die bereits früher angeführte, aus den Zahlen von Ramsay und Young berechnete Tabelle steht.

I				II			
t	k_2	P	k_2P	t	k_2	P	k_2P
110	0·11.10^{-3}	0·76	84	280·4	0·0015.10^{-3}	32	48
95·5	0·25 „	0·46	115	240	0·0030 „	16·4	49
80·2	0·60 „	0·26	160	200	0·007 „	7·7	54
				184	0·008 „	5·5	44
				162·5	0·018 „	3·3	59
				92	0·50 „	0·58	290
				50	9·0 „	0·074	660

Wenn also auch ein reeller Gang von k_2P bei tiefer Temperatur vorhanden ist, so erscheint er doch jetzt bedeutend geringer als früher. Dass keine volle Konstanz besteht, lässt sich ungezwungen dadurch erklären, dass bei den tiefen Temperaturen die Annahme von Dimerie des gesättigten Dampfes nicht mehr genügt, die einfache Formel k_2P also zu eng ist. In Wahrheit müsste wahrscheinlich ein anderer Faktor zu P treten, der in sich die verschiedenen einzelnen Komplexkonstanten einschliesst.

Ganz analoge Rechnungen wie die Essigsäure erlauben die andern untersuchten Stoffe. Indessen sind hier die Kondensationseffekte sehr viel kleiner, ihre Berechnung ist darum mit relativ grossen Fehlern behaftet. Es mag genügen, an zwei der oben mitgeteilten Versuchsreihen die Grössen q und r zu berechnen.

Chloroform 50°			Alkohol 79·8°		
p	q	r	p	q	r
200	99·4	0·0015	250	98·9	0·00031
250	99·1	0·0019	300	98·1	0·00034
300	98·7	0·0022	350	97·8	0·00041
350	98·3	0·0026	400	97·6	0·00052

[1]) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie 68, 630 (1909).

Chloroform 50°			Alkohol 79·8°		
p	*q*	*r*	*p*	*q*	*r*
400	98·0	0·0030	450	97·4	0·00060
450	96·8	0·0029	500	97·4	0·00071
			550	97·2	0·00078

Diese Zahlen für *r* sind so klein, dass sie erst bei Genauigkeiten, die auf etwa 0·1% gehen, berücksichtigt werden müssen. Auch sie zeigen, wie wir schon bei der Essigsäure gefunden haben, keine Erfüllung des gewöhnlichen Adsorptionsgesetzes, sondern wachsen ein wenig stärker als der Druck. Auch hier also ist zu schliessen, dass die Erfüllung des Gesetzes bei kleinern Drucken gesucht werden muss.

Berechnen wir endlich noch die Schichtdicken der Dampfhäute. 1 ccm Essigsäure wiegt rund 1 g, auf 1 qcm werden bei 110° 16 bis 50, bei 80° 27 bis 60 Mikrogramm gefunden. Die Schichtdicke beträgt also 0·16 bis 0·60 Mikren. Chloroform bei 50° hat rund 1·45 spez. Gewicht. 1 qcm nahm 1·5 bis 3·0 Mikrogramm auf, entsprechend Schichtdicken von 0·10 bis 0·20 μ. Alkohol bei 80° hat das spez. Gewicht von etwa 0·72; den gefundenen Werten von *r*, 0·3 bis 0·8 Mikrogramm pro qcm, entsprechen demnach Schichtdicken von etwa 0·004 bis 0·011 μ. Die Grössenordnungen stimmen mit den aus andern Versuchen bekannten überein, insbesondere die Essigsäure mit den von Parks[1]) für Wasser gefundenen.

Die Untersuchung von Wasser und eventuell andern Stoffen soll folgen.

Zusammenfassung.

Die Hofmannsche Methode der Dampfdichtebestimmung wurde für die Untersuchung von Dämpfen bei beliebigen Temperaturen und Drucken und in bekannter Weise variablen Glasoberflächen brauchbar gemacht.

Die Dämpfe von Benzol, Äther, Chloroform und Alkohol werden schwach, aber merklich schon an der relativ kleinen Oberfläche des Messrohres verdichtet. Der so verursachte Fehler kann bei gewöhnlichen Messungen vernachlässigt werden.

Essigsäuredampf wird so stark verdichtet, dass auch bei Messungen von geringem Genauigkeitsgrade dafür korrigiert werden muss. Der Adsorptionsformel mit kleinerm Exponenten als 1 folgt diese Kondensation nicht, und in Übereinstimmung damit steht die Tatsache, dass die Dampfhaut relativ sehr dick ist.

Die aus der für den Oberflächeneinfluss korrigierten Dampfdichte

[1]) Literatur bei Freundlich, Kapillarchemie S. 266.

berechnete Komplexkonstante des Essigsäuredampfes zeigt eine weit geringere Temperaturabhängigkeit als der Wert, welchen man aus den Versuchen von Ramsay und Steele erhält. Dementsprechend zeigt auch das Produkt aus dieser Konstanten und dem Sättigungsdrucke einen viel kleinern Gang bei Temperaturänderung.

Gesättigter Essigsäuredampf zeigt kein Minimum der Dichte bei Temperaturänderung, sondern wird wie alle andern Dämpfe mit steigender Temperatur dichter. Die Versuche von Ramsay und Young, auf die sich die Annahme eines Minimums gründet, sind dadurch entstellt, dass bei der Extrapolation auf die Dichte des gesättigten Dampfes der Adsorptionsfehler mit extrapoliert worden ist.

Die Versuche von Ramsay und Steele enthalten als Fehlerquelle unrichtige Bestimmung der Temperatur der Quecksilbersäule im Messrohr.

Leipzig, Juli 1910.

Siedepunktserhöhung bei Unterdruck.

Von

K. Drucker.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 15. 8. 10.)

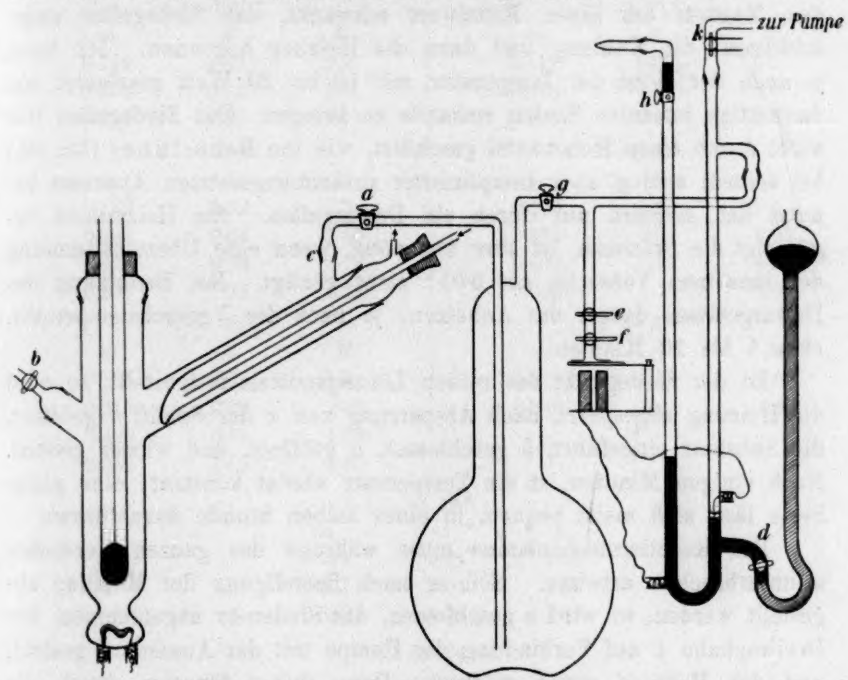
Bei Bestimmung von Molargewichten nach der Siedemethode erhebt sich nicht selten die Schwierigkeit, dass der gelöste Stoff eine Umwandlung erleidet. Wenn diese Reaktion einen hinreichend grossen Temperaturkoeffizienten hat, kann die Erniedrigung der Versuchstemperatur um zwanzig oder dreissig Grad die ebullioskopische Bestimmung ermöglichen. Obwohl bei gewöhnlichen Siedepunktsbestimmungen oft mit Unterdruck gearbeitet wird, sind doch Einrichtungen, welche Siedepunktserhöhungen bei Unterdruck zu messen gestatten, bisher nicht üblich geworden. Nun macht aber das Arbeiten mit einer solchen Einrichtung gar keine Schwierigkeiten; und da ich bei Gelegenheit einer andern, bald mitzuteilenden Untersuchung Veranlassung hatte, einen solchen Apparat zu konstruieren, so sollen hier die mit diesem gemachten Erfahrungen mitgeteilt werden.

Die Konstruktionsprinzipien der Anordnung sind einfach und allgemein bekannt[1]); und es braucht darüber kein Wort verloren zu werden, dass ausser dem Siedeapparate ein Druckregulator, ein Windkessel und eine Saugpumpe nötig sind. Die konstruktive Aufgabe liegt wesentlich in der Durcharbeitung von Einzelheiten.

Der Hauptteil meines Apparates ist ein Siedegefäss mit elektrischer Innenheizung, wie es bei den gewöhnlichen Beckmannschen Apparaten neuer Konstruktion üblich ist. Die Ansatzteile sind eingeschliffen, das Thermometer in seinen Schliffteil eingekittet. Das Kondensationsrohr, in dem der Kühler sitzt, ist bedeutend länger als gewöhnlich, wegen der Annäherung der Siedetemperatur an die Temperatur des Kühlmittels (Eiswasser) durch die Druckverminderung. An das Siedegefäss schliesst sich der Windkessel von etwa 3 Liter Kapazität; dann folgen

[1]) Die beiden einzigen mir bekannten Mitteilungen über solche Apparate stammen von Speyers (Journ. Phys. Chem. 1, 766 (1898) und Rose Innes (Journ. Chem. Soc. 81, 682 (1902). Über Rose Innes ist im Chem. Zentralblatt nicht referiert worden.

der Regulator und die zum Druckausgleiche nötige Nebenleitung[1]). Der Regulator, dessen Konstruktion die Figur unmittelbar erkennen lässt, wird auf der einen Seite durch den Hahn h leergepumpt; hohes Vakuum ist nicht nötig, da es auf die absolute Druckhöhe hier nicht ankommt, sondern nur darauf, dass die bei einer langsamen Temperaturänderung der Zimmerluft eintretende Druckänderung des abgeschlossenen Luftvolumens keine merkliche Änderung des Gesamtdruckes im Apparate verursacht. Der Kontaktschluss des Quecksilbers mit der Draht-



spitze bewirkt Einschaltung des Elektromagnets, und dieser öffnet dann das mit der am Anker befestigten gefetteten Kautschukscheibe verschlossene breite, plangeschliffene Ende des Nebenleitungsrohres. Der Lufteintritt wird durch die zwei Hähne e und f gedrosselt; und es lässt sich erreichen, dass die periodischen Schwankungen des Regulators nicht mehr als einige Zehntelmillimeter betragen. Eine Relaiseinrichtung würde noch feineres Spiel des Regulators erlauben, da das Quecksilber an der mit Paraffinöl bedeckten Kontaktspitze um so mehr klebt, je stärker der Unterbrechungsfunke ist. Ich habe mich vorläufig damit begnügt, der Funkenstrecke einen Kondensator parallel

[1]) Die Verbindungen sind in der Figur, unter Weglassung der an einzelnen Stellen eingeschalteten Glasfedern, starr gezeichnet.

zu schalten. Die kleinen Schwankungen werden durch den Windkessel praktisch vollkommen gedämpft[1]).

Die Kühlung kann, falls man nicht tiefer als bei 20° sieden lässt, mittels Eiswasser bewirkt werden, das von einer kleinen Lutherschen Zentrifugalpumpe[2]) getrieben wird.

Vor Beginn des Versuches wird der Hahn *a* geschlossen, und der Reguliermechanismus in Betrieb gesetzt. Nach einigen Minuten wird, sobald der mit Hilfe der Nivellierbirne eingestellte Druck beim Spiele des Magnets um einen Mittelwert schwankt, das Siedegefäss angeschlossen, die Kühlung und dann die Heizung begonnen. Ich habe, je nach der Höhe der Temperatur, mit 10 bis 20 Watt gearbeitet, um das nötige intensive Sieden zustande zu bringen. Das Siedegefäss war nicht durch einen Heizmantel geschützt, wie ihn Rose Innes (loc. cit.) bei seinem analog, aber komplizierter zusammengesetzten Apparate benutzt hat, sondern nur durch ein Dewargefäss. Ein Heizmantel begünstigt die Präzision, ist aber nur nötig, wenn eine Übereinstimmung der einzelnen Versuche auf 0·01° nicht genügt. Bei Benutzung des Dewargefässes dauert das Anheizen, je nach der Versuchstemperatur, etwa 5 bis 10 Minuten.

Ist der Siedepunkt des reinen Lösungsmittels festgestellt, so wird die Heizung abgesperrt, nach Absperrung von *a* der Schliff *b* geöffnet, die Substanz eingeführt, *b* geschlossen, *a* geöffnet, und wieder geheizt. Nach einigen Minuten ist die Temperatur wieder konstant; eine ganze Serie lässt sich meist bequem in einer halben Stunde durchführen.

Der Reguliermechanismus muss während des ganzen Versuches ununterbrochen arbeiten. Soll er nach Beendigung der Messung abgestellt werden, so wird *a* geschlossen, das Siederohr abgenommen, der Dreiweghahn *k* auf Verbindung der Pumpe mit der Aussenluft gestellt, und der Hahn *d* etwas geöffnet. Dann dringt langsam durch die Nebenleitung Luft ein, während der Regulator sich mit Quecksilber füllt.

Füllmaterial wurde nur in einem Teile der Versuche benutzt, da ein merklicher Unterschied nur bei zu geringer Heizstromenergie auftrat. Das Siedegefäss wurde entweder mit 18 ccm Lösungsmittel oder mit 12 ccm und 6 ccm Glasperlen beschickt. Von Lösungsmitteln wurden vorläufig Benzol, Chloroform und Äthylalkohol untersucht, alle in bekannter Weise gut gereinigt und getrocknet und von konstantem Siedepunkte. Als gelöster Stoff diente Kampfer.

---

[1]) Der Apparat kann auch für Messungen bei Überdruck dienen und wird von F. O. R. Götze in Leipzig gebaut.

[2]) Chem. Ztg. **32**, 267 (1908).

Bei den ersten Versuchen wurde ein Regulator mit offenem Schenkel benutzt. Es musste darum mit einem feinen Barometer die Luftdruckvariation kontrolliert und eine Korrektur dafür angebracht werden[1]).

Im folgenden soll unter m die Konzentration in Molen pro Kilogramm Lösungsmittel, unter Δ die Siedeerhöhung, unter $E = \frac{\Delta}{m}$ die Raoult-van 't Hoffsche Konstante verstanden werden.

Benzol.

$t = 79·5°$.			$t = 71°$.		
m	Δ	E	m	Δ	E
0·144	0·39	2·7	0·142	0·35	2·5
0·275	0·72	2·61	0·278	0·66	2·47
0·394	1·07	2·71	0·406	0·97	2·48

$t = 58·5°$.			$t = 52°$.		
m	Δ	E	m	Δ	E
0·139	0·32	2·3	0·146	0·30	2·1
0·287	0·64	2·15	0·272	0·56	2·05
0·428	0·93	2·16	0·407	0·81	1·99
0·551	1·23	2·22	0·553	1·12	2·02

$t = 42°$.			$t = 30°$.		
m	Δ	E	m	Δ	E
0·165	0·32	1·9	0·222	0·40	1·80
0·275	0·52	1·89	0·346	0·63	1·82
0·428	0·81	1·89			
0·540	1·03	1·90			

$t = 18°$.		
m	Δ	E
0·419	0·66	1·58
0·637	1·04	1·61
0·840	1·36	1·62

Chloroform.

60°.			51°.		
m	t	E	m	t	E
0·056	0·22	3·9	0·165	0·62	3·76
0·135	0·53	3·91	0·232	0·84	3·60
0·200	0·78	3·90	0·318	1·17	3·68
0·271	1·05	3·88	0·396	1·46	3·68

40°.			30°.		
m	t	E	m	t	E
0·091	0·31	3·4	0·102	0·32	3·1
0·194	0·67	3·44	0·178	0·55	3·08
			0·272	0 85	3·14

---

[1]) Diese Versuche sind vor Publikation der Abhandlung von Meyer und Desamari [Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2809 (1909)] ausgeführt worden. Ich benutzte ein Quecksilberölbarometer (vgl. Ostwald-Luther, 3. Aufl., S. 147).

Äthylalkohol.

$t = 78°$			$t = 68°$		
m	Δ	E	m	Δ	E
0·165	0·19	1·1	0·142	0·15	1·1
0·320	0·36	1·12	0·316	0·33	1·04
0·486	0·54	1·11	0·462	0·48	1·04

$t = 61°$			$t = 51·5°$		
m	Δ	E	m	Δ	E
0·147	0·15	1·0	0·139	0·14	1·0
0·257	0·26	1·01	0·280	0·27	0·96
0·376	0·39	1·04	0·426	0·39	0·92
			0·547	0·51	0·93

$t = 40°$

m	Δ	E
0·182	0·16	0·88
0·330	0·28	0·85
0·477	0·39	0·82

Da die Versuche vorläufig nur für gewöhnliche Molekulargewichtsbestimmungen, nicht aber für feinere Messungen genügen sollten, so sind an den Zahlen Korrekturen nicht angebracht worden, zumal sich diese teilweise kompensieren. Die Berücksichtigung der Konzentrationserhöhung durch Verdampfung würde E verkleinern, die der durch die Nullpunktsverstellung verursachten Gradwertänderung das Gegenteil bewirken. Wenn alle Fehlerquellen berücksichtigt werden, kann die Methode auf etwa 1% sicher arbeiten. Darüber soll später berichtet werden. Schon bei der jetzt erzielten Genauigkeit zeigt sich, dass der Gang von E mit der Temperatur durchaus die theoretisch berechnete Grösse hat. In den folgenden Tabellen sind die Werte zusammengestellt und mit den aus der Verdampfungswärme berechneten, sowie den von Rose Innes gefundenen Werten (E') verglichen.

Die Verdampfungswärme des Benzols ist berechnet nach den Temperaturkoeffizienten von Regnault:

$$w = 93 + 0·136\,t + 0·000\,59\,t^2,$$

wobei t die Celsiustemperatur bedeutet.

Die Übereinstimmung von E und $\frac{RT^2}{w}$ ist bei Benzol überraschend gut.

Benzol.

t	w	E	$\frac{RT^2}{w}$	E'
79·5°	93	2·68	2·66	2·41
71	95	2·47	2·47	2·31

t	w	E	$\frac{RT^2}{w}$	E'
58·5	98	2·17	2·23	2·15
52	99	2·02	2·12	2·04
42	101	1·90	1·92	—
30	103	1·81	1·78	—
18	105	1·60	1·60	—

Äthylalkohol fügt sich gleichfalls gut der Theorie.

Alkohol.

t	w	E	$\frac{RT^2}{w}$
78	216	1·12	1·14
68	223	1·04	1·04
61	227	1·01	0·98
51·5	233	0·93	0·89
40	238	0·84	0·82

Etwas grösser ist der Unterschied beim Chloroform. w ist berechnet nach der Formel:

$$w = 64{\cdot}5 - 0{\cdot}0949\,t - 0{\cdot}000051\,t^2,$$

die aus dem Werte 58·5 für 61° von **Wirtz** und dem Temperaturkoeffizienten von **Regnault** kombiniert ist.

Chloroform.

t	w	E	$\frac{RT^2}{w}$
61	58·5	3·91	3·83
51	59	3·70	3·55
40	60	3·45	3·25
30	61	3·10	2·98

Woher diese Abweichung kommt, ist schwer zu sagen. Die Siedepunktsmessung ist bei Chloroform bekanntlich mit grössern Fehlern behaftet als bei Benzol und Alkohol, aber abgesehen davon, dass die Wiederholung der Messungen[1]) die Werte von E bestätigte, scheint hier ein konstanter Fehler vorzuliegen, denn das Verhältnis von E zu $\frac{RT^2}{w}$ ist 1·02, 1·04, 1·06, 1·04.

Ausserdem steht mein Wert 3·91 für 67° in Übereinstimmung mit

[1]) Ich habe etwa 15 Serien mit Chloroform durchgemessen.

den neuen Resultaten von Beckmann[1]) und von Turner[2]), die beide auf mindestens 3·90 hinweisen. Demnach muss wohl die Verdampfungswärme falsch bestimmt sein.

Wie dem auch sei, so ist doch auch bei Chloroform nur eine verhältnismässig kleine Diskrepanz vorhanden.

Beim Arbeiten mit dem Apparat sollen nicht die theoretischen, sondern die empirisch mit bekannten Stoffen gefundenen Konstanten benutzt werden.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 199 (1908).
[2]) Journ. Chem. Soc. **97**, 1184 (1910).

Leipzig, August 1910.

Über die Oberflächenspannung wässeriger Lösungen und die Laplaceschen Konstanten.

Von

William C. Mc C. Lewis[1]).

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 6. 10.)

Die allgemeine Ansicht, zu der man hinsichtlich der Oberflächenspannung (Flüssigkeit | Luft oder Flüssigkeit | Dampf) wässeriger Lösungen aller anorganischen Salze, wie sie nach den gewöhnlichen Methoden (der Steighöhenmethode z. B.) gemessen wird, gelangt ist, geht dahin, dass die Werte sämtlich grösser sind als derjenige des reinen Wassers. Dies zeigt sich z. B. an den von Rother[2]) erhaltenen Resultaten, der fand, dass Lösungen von Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Natriumsulfat und Kaliumsulfat bei Zimmertemperatur eine höhere Oberflächenspannung als das Wasser besitzen, und dass die Spannung mit steigendem Salzgehalt zunimmt. Ähnliche Resultate wurden von Dorsey[3]) erhalten, der die Methode der Oberflächenwellen auf Lösungen von Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Kaliumcarbonat, Zinksulfat und Natriumcarbonat anwendete. Er fand, dass die Zunahme der Oberflächenspannung eine lineare Funktion des vorhandenen Salzes war, in keinem Fall aber war die Zunahme beträchtlich. So fand Dorsey, dass, wenn die Oberflächenspannung von Wasser gleich 73·20 Dynen pro cm gesetzt wird, eine sehr konzentrierte (0·919-molare) Zinksulfatlösung eine Oberflächenspannung von 74·81 Dynen / cm besass. Ähnlich war die Oberflächenspannung von 0·92-norm. Kaliumchlorid 74·62 Dynen / cm. Ähnliche Resultate, die sich auf ein viel weiteres Gebiet erstreckten, wurden von Whatmough[4]) erhalten. Er untersuchte wässerige Lösungen der Chloride von Lithium, Natrium, Kalium, Ammonium, Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium, die Sulfate von Kalium, Natrium, Magnesium und Mangan und die Nitrate von Natrium und Kalium. In allen Fällen erhöhte die Gegenwart des gelösten Stoffes die Spannung, aber in keinem Fall war die Erhöhung grösser als drei bis fünf

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.
[2]) Wied. Ann. **2**, 576 (1884).
[3]) Phil. Mag. **44**, 369 (1897).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chem. **39**, 129 (1901).

Dynen. Da diese erhöhende Wirkung an der Oberfläche Flüssigkeit | Luft stattfindet, würde man naturgemäss eine qualitativ ähnliche Wirkung an der Berührungsfläche mit einer trägen Phase, z. B. Wasser | Kohlenwasserstofföl, erwarten. Es ist aber vom Verfasser[1]) das ziemlich unerwartete Resultat gefunden worden, dass die untersuchten Stoffe, nämlich wässerige Lösungen von Kaliumchlorid, Kupferchlorid, Baryumchlorid und Silbernitrat, eine sehr deutliche Erniedrigung der Oberflächenspannung zeigen, und diese Erniedrigung nimmt mit steigendem Salzgehalt zu. [Das Öl war ein amerikanisches Schmieröl (Kohlenwasserstofföl) von der Dichte 0·899.] Es sei auch erwähnt, dass eine Anzahl von Nichtelektrolyten, wie auch Farbstoffe und Natriumglykokollat untersucht wurden, und diese zeigten ebenfalls im allgemeinen eine Erniedrigung, welche bei den beiden letzterwähnten Stoffen sehr ausgesprochen war.

Zum Vergleich mit den Wirkungen an der Luftoberfläche wird es nützlich sein, die mit den anorganischen Salzen erhaltenen Resultate zu tabellieren.

Die Grenzflächenspannung zwischen wässeriger Lösung und Kohlenwasserstofföl (Dichte 0·899).

Silbernitrat

Konzentration in g-Molen pro Liter	Dichte der Lösung	Spannung Dynen/cm
0	1·000	52
0·01	1·0014	56
0·02	1·0028	48·4
0·04	1·0057	47·3

Kaliumchlorid

Konzentration in g-Molen pro Liter	Dichte der Lösung	Spannung Dynen/cm
0	1·000	52
0·0125	1·0006	50·4
0·025	1·0013	49·9
0·05	1·0026	48·9
0·10	1·0052	47·8

Kupferchlorid.

Konzentration g-Mole im Liter	Spannung Dynen/cm
0	52
0·0125	49·9
0·025	48·9
0·05	47·8
0·10	45·8

Baryumchlorid.

(NB. Das Öl war etwas verschieden von dem vorigen.)

Konzentration g-Mole im Liter	Dichte	Spannung Dynen/cm
0	1·000	45·81
0·062	1·009	40·99
0·125	1·019	37·98
0·20	1·038	34·68
0·25	1·048	33·07
0·33	1·066	30·37
0·375	1·073	29·50
0·5	1·099	26·57
1·0	1·216	20·34
1·7 (gesättigt)	1·289	15·48

[1]) Phil. Mag. April 1909, S. 466.

Das Verhalten von Natriumglykokollat ist nicht überraschend, da es, wie schon von Donnan gezeigt worden ist, die Eigenschaft hat, die Wasser | Luftspannung zu erniedrigen. Nun ist von Gibbs gezeigt worden, dass eine Erniedrigung der Spannung mit einer Erhöhung der Oberflächenkonzentration des gelösten Stoffes Hand in Hand geht, während eine Erhöhung der Spannung eine Abnahme der Oberflächenkonzentration bedeutet. Im Falle der anorganischen Salze finden wir daher an der Luftoberfläche eine verminderte Salzkonzentration, während wir es an der Oberfläche einer trägen Flüssigkeit mit einer Erhöhung der Salzkonzentration zu tun haben. Nun weiss man, dass diese Erscheinung der Zunahme an der Oberfläche oder der Adsorption im allgemeinen mit steigender Temperatur abnimmt. Man wird daher von einem Studium der Temperaturbeziehung der Oberflächenwirkungen nicht unbilligerweise erwarten, dass es einiges Licht auf den Zusammenhang zwischen der Erscheinung der Adsorption und der Desorption zu werfen imstande sein möchte, da es klar ist, dass eine Temperatursteigerung die erstere zum Verschwinden zu bringen bestrebt ist und sie sogar in die letztere überführen könnte, nachdem sie durch einen „Umkehrpunkt" gegangen. Da auch das uns zugängliche Temperaturbereich für wässerige Lösungen nicht sehr gross ist, schien es viel aussichtsreicher, die Änderungen der Oberflächenspannung mit der Temperatur im Falle von Substanzen zu messen, die die Spannung an der Luftoberfläche bei gewöhnlicher Temperatur erniedrigten, da diese Eigenschaft mit steigender Temperatur verschwinden sollte, und das Verhalten bei höherer Temperatur zu der schon erwähnten Eigenschaft von Lösungen anorganischer Salze in Beziehung stehen könnte. Es sei gleich hier bemerkt, dass die Resultate der mitzuteilenden Versuche keine Anzeichen eines Umkehrpunktes erkennen lassen, da die Adsorptionswirkungen mit steigender Temperatur nur asymptotisch verlaufen. Vor der Angabe der in diesen Versuchen erhaltenen Resultate wird es indessen notwendig sein, die Aufmerksamkeit auf eine Eigentümlichkeit der Oberflächen Flüssigkeit | Luft zu lenken, die neuerdings von G. Zemplen[1]) betont worden ist, dass nämlich bei Lösungen verschiedene numerische Resultate erhalten werden, je nachdem die Messmethode statisch oder dynamisch ist, d. h. je nachdem wir es mit einer einige Sekunden oder Minuten alten oder einer gerade in der Bildung begriffenen Oberfläche zu tun haben. Alle Messungen auf die im vorhergehenden Bezug genommen wurde, sind an Oberflächen ausgeführt worden, die Zeit hatten, den Gleichgewichtszustand zu erreichen. Für

[1]) Ann. d. Phys. [4] **20**, 783 (1906); **22**, 391 (1907).

eine naszierende Oberfläche fand Zemplen, dass die Zunahme der Spannung an der an Luft grenzenden Oberfläche für eine gegebene Konzentration des anorganischen Salzes in Wirklichkeit viel grösser war als an einer alten Oberfläche. Bei Silbernitrat, das Zemplen von 0·005-norm. (0·074%) bis 7-norm. (61·56%) Lösungen untersuchte, trat zuerst eine Zunahme der „naszierenden" Oberflächenspannung auf, die im Gebiet der $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$-Lösung etwas abfiel und danach stetig anstieg. Diese Versuchsreihen wurden bei 35, 61 und 95° ausgeführt[1]). Beim Harnstoff wurde ebenfalls eine ausgesprochene (und stetige) Zunahme mit steigender Konzentration beobachtet. Zemplen benutzte die Eötvössche optische Methode der Messung, und um das Altern der Oberfläche zu verhindern, war die Flüssigkeit von einem wärmern Dampf umhüllt, der eine ununterbrochene Destillation bewirkte, und das verdichtete Lösungsmittel wurde wieder von unten zur Lösung hinzugefügt. Wie Zemplen selbst bemerkt, werden die von ihm erhaltenen Werte bis zu einem gewissen Grade von der Destillationsgeschwindigkeit abhängen. In der zweiten Abhandlung zitiert Zemplen die Zahlen von Pann und Gratowski für 10 und 30°, für Lösungen der Chloride von Magnesium, Ammonium, Calcium, Natrium, Kalium, Strontium und Baryum, die Sulfate von Natrium, Kalium, Zink, Kupfer und Magnesium und für Kaliumcarbonat, welche Substanzen sämtlich einen ausgesprochenen erhöhenden Einfluss auf die Spannung der naszierenden Oberfläche Flüssigkeit | Luft ausüben. Die Erklärung des wirklichen Effekts ist (nach dem Gibbsschen Prinzip) in der Desorption der gelösten Substanz aus der Oberfläche zu suchen. Der schliessliche Gleichgewichtswert der Oberflächenspannung dieser Lösungen ist nicht sehr verschieden von demjenigen des Lösungsmittels selbst, mit andern Worten, es kann praktisch nichts von dem gelösten Stoff in der Oberflächenschicht sein, wenn die Schicht ihr Energieminimum erreicht hat. Man sieht, dass diese Resultate, obgleich sie quantitativ von denjenigen von Whatmough, Dorsey usw. verschieden sind, ihnen doch qualitativ gleichen. Die Wichtigkeit der Zemplenschen Arbeit besteht in der Darlegung, dass solche Konzentrationsänderungen in der Oberflächenschicht mit einer keineswegs unendlich grossen Geschwindigkeit verlaufen.

Experimentelle Methoden.

Die Oberflächenspannungsmessungen wurden mittels der Tropfpipette ausgeführt und die (frei in die Luft fallenden) Tropfen der Lösung

[1]) Die Versuche bei 61° zeigten am Anfang einen geringen Abfall und dann einen stetigen Anstieg.

bildeten sich langsam genug, dass Gleichgewicht in der Oberflächenschicht erreicht wurde. Der Apparat ist in beistehender Figur abgebildet. Die vier gewählten Temperaturen waren 14, 43, 61 und 78°. *A* ist ein Dewarsches Vakuumgefäss, das das Heizbad (Wasser) von der gewünschten Temperatur enthielt. *B* ist die Kugel der Pipette, die einen Fassungsraum von ungefähr 19 ccm hatte. Oberhalb und unterhalb der Kugel sind zwei Marken eingeätzt. Das Niveau der zu untersuchenden Lösung fällt von der einen Marke bis zur andern, und die Anzahl der Tropfen, die an der Öffnung *C* austreten, wird gezählt. *D* ist der Luftaustritt, *E* der kapillare Lufteinfluss nach der Kugel, der die Ausflussgeschwindigkeit der Flüssigkeit regelt. *F* ist an eine Wasserstrahlpumpe angelegt, um am Anfang des Versuches die Lösung in die Pipette zu ziehen. Die Theorie der Pipette als relatives Instrument ist schon mehr als einmal gegeben worden[1]).

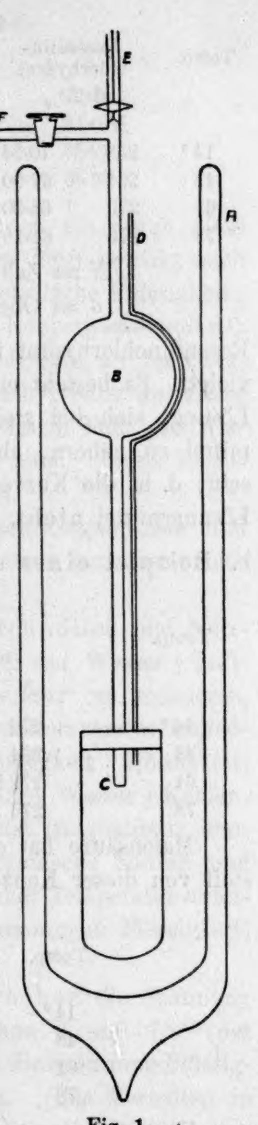


Fig. 1.

Zur Kalibrierung wurden die folgenden Werte für das Lösungsmittel (Wasser) verwendet[2]).

Temperatur	Spannung in Dynen pro cm	Zahl der Tropfen aus der Pipette
14°	71·40	250
43	67·14	263·5
61	64·00	272·5
78	61·18	275

Die Tropfenzahlen waren auf 0·5 Tropfen reproduzierbar. Bei der höchsten Temperatur fiel die Temperatur während der Bestimmung um zwei Grad. Die Temperatur des Bades wurde daher so geregelt, dass die mittlere Temperatur die gewünschte war. Im allgemeinen wurden sehr verdünnte Lösungen verwendet.

Experimentelle Ergebnisse.

Man sieht, dass in folgenden vier Fällen bei jeder Temperatur eine Erniedrigung der Oberflächenspannung eintritt — sehr gering für

[1]) Vgl. Lewis, Phil. Mag. 1908, S. 507.

[2]) Ramsay u. Shields, Zeitschr. f. physik. Chemie 12, 433 (1893).

a. Farbstoffe (Kahlbaum).

Temp.	Rosanilinchlorhydrat 0·05%		Kongorot 0·05%		Methylorange 0·05%		Methylviolett 0·08%	
	N	σ	N	σ	N	σ	N	σ
14°	253	70·54	254	70·23	255	69·97	262	68·11
43	264	67·00	263	67·14	267	66·47	273	64·79
61	272	64·00	272	64·00	275	63·49	279	62·59
78	275	61·18	275	61·18	279	60·08	284	59·22

N = Zahl der Tropfen aus der Pipette.

σ = Oberflächenspannung in Dynen pro cm.

Rosanilinchlorhydrat und Kongorot, aber ausgesprochener beim Methylviolett. Es besteht eine geringe Neigung der Oberflächenspannung der Lösung, sich bei steigender Temperatur dem Wert für das Lösungsmittel zu nähern, aber diese Wirkung scheint eine asymptotische zu sein, d. h. die Kurve für die Lösung schneidet die Kurve für das Lösungsmittel nicht.

b. Beispiel eines schwachen Elektrolyten und eines Nichtelektrolyten.

Temp.	Malonsäure $^1/_{20}$-mol. = 0·52%		Harnstoff 1%	
	N	σ	N (korrigiert für die Dichte der Lösung)	σ
14°	252	70·69	250	71·40
43	264	67·00	264	67·00
61	272·5	64·00	273	63·90
78	276	60·94	275	61·18

Malonsäure hat eine sehr geringe erniedrigende Wirkung. Harnstoff von dieser Konzentration übt gar keine erkennbare Wirkung aus.

c. Anorganisches Salz.

Temp.	Kupfersulfat $^1/_{20}$norm. = 0·6%. N	σ
14°	250	71·40
43	264	67·00
61	272·5	64·00
78	275·5	61·2

Es tritt keine erkennbare Wirkung auf die Spannung bei dieser Konzentration auf, wie nach den Resultaten früherer Beobachter zu erwarten war. Eine Bestimmung bei 14° mit einer konzentrierten Lösung ($^1/_2$-norm. = 6%) ergab, wenn für die Dichte korrigiert wurde, eine Tropfenzahl von 249·4, d. h. eine sehr geringe Erhöhung der Spannung. In ähnlicher Weise wurde für eine konzentrierte (12%ige) Chlorbaryumlösung eine geringe Spannungserhöhung beobachtet.

d. Natriumglykokollat (Merck).

Temp.	N	(0·2%)	σ
14°	397		44·98
43	431		41·09
61	451		38·78
78	455		36·95

Man wird bemerken, wie ausserordentlich hoch die durch diese Substanz hervorgebrachten Wirkungen sind. Dieser Stoff bewirkt auch eine sehr ausgesprochene Erniedrigung an der Grenzfläche Flüssigkeit | Flüssigkeit, z. B. an derjenigen wässerige Lösung | Kohlenwasserstofföl[1]).

Von den untersuchten Stoffen, die eine Erniedrigung an der Oberfläche Flüssigkeit | Luft hervorbringen, kommt Methylviolett als erster nach dem Natriumglykokollat, obgleich selbst in diesem Falle die Wirkungen kaum von der gleichen Grössenordnung sind. Diese Eigenschaft des Natriumglykokollats wird später erörtert.

Unter Beschränkung auf Lösungen von Salzen (organischen und anorganischen) können wir die Resultate folgendermassen kurz zusammenfassen:

1. Die Farbstoffe — die oben und die von Freundlich und Neumann[2]) untersuchten — erniedrigen die Spannung der Wasser | Luft-Grenzfläche, und es scheint keine „Umkehrtemperatur" zu existieren, wenigstens nicht zwischen 0 und 78°. Bei Zimmertemperatur erniedrigen Farbstoffe auch die Grenzflächenspannung Flüssigkeit | Flüssigkeit; einen besondern Fall hierfür bildet die Grenzfläche Wasser | Kohlenwasserstofföl. Die Wirkung von Natriumglykokollat ist qualitativ ähnlich, obgleich quantitativ sehr viel grösser. Organische Säuren und ihre wasserlöslichen Salze, soweit sie bei gewöhnlicher Temperatur untersucht worden sind, erniedrigen ebenfalls die Spannungen Flüssigkeit | Flüssigkeit und Flüssigkeit | Luft.

2. Alle untersuchten anorganischen Salze erhöhen die Spannung Flüssigkeit | Luft bei allen Temperaturen zwischen 0 und 78° (der höchsten untersuchten Temperatur). Sie erniedrigen die Spannung Flüssigkeit | Flüssigkeit bei gewöhnlichen Temperaturen. (Das Verhalten in dieser Hinsicht bei höhern Temperaturen ist noch nicht wirklich beobachtet worden, obgleich wir, mit Rücksicht auf die angeführten Versuche, keinen Grund haben, anzunehmen, dass eine Umkehr der Wirkung eintritt.

[1]) Lewis, loc. cit.

[2]) Vgl. später.

Theoretische Betrachtungen.

Nach der obigen Zusammenfassung könnte es scheinen, als ob das kapillare Verhalten der Lösungen ganz willkürlich von Fall zu Fall variierte. Der Zweck dieser Betrachtungen ist der Versuch, wenigstens qualitativ zu zeigen, dass diese scheinbaren Anomalien mit einem allgemeinen Klassifikationsschema nicht unvereinbar sind.

Die beiden Faktoren, die für uns hier in erster Linie in Betracht kommen, sind das Laplacesche K und H. Aus der Theorie der nur in unmerklichen Entfernungen merklichen Kräfte schloss bekanntlich Laplace, dass der nach innen gerichtete Druck in einer Flüssigkeitskugel vom Radius r durch die Formel:

$$K + \frac{H}{r}$$

ausgedrückt werden kann. K ist der Binnen- oder Molekulardruck, $\frac{H}{r}$ der nach innen gerichtete Teil der Oberflächenspannung, die durch H gemessen wird, d. h. $H = 2\sigma$. Das K ist unabhängig von der Richtung in der Flüssigkeit und unabhängig davon, ob die Flüssigkeit eine gekrümmte Oberfläche hat oder nicht. Der Bruch $\frac{H}{r}$ verschwindet offenbar, wenn die Oberfläche eben wird. Ferner ist K enorm viel grösser als H. Der Wert von $\frac{H}{r}$ hängt nicht nur von der Krümmung ab, sondern auch von der Plötzlichkeit und Unvermitteltheit des Übergangs von einer Phase zur andern. So betrachtete Lord Rayleigh[1]) das Problem der Kräfte, die sich in gekrümmten Schichten betätigen, und zwar in Schichten, welche sich in einer Flüssigkeit befinden, deren Dichte sich langsam ändert, wenn wir nach aussen gehen. Trotz der Krümmung der Schichten besteht keine von $\frac{H}{r}$ herrührende Änderung des Druckes, mit andern Worten, wir gelangen zu dem wichtigen Schluss, dass H oder σ verschwindet, wenn der Übergang von der einen Phase zur andern genügend allmählich wird. Lord Rayleigh wendet sich dann der Betrachtung des allmählichen Überganges zu.

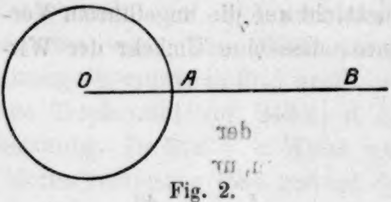


Fig. 2.

Es sei OA, Fig. 2, gleich r. Die kugelförmige Masse habe eine Dichte ϱ_2, und sie sei von einer unbestimmten

1) Phil. Mag. **16**, 312 (1883).

Menge einer Flüssigkeit von der Dichte ϱ_1 umgeben. Dann zeigt Lord Rayleigh durch die Erweiterung der Laplaceschen Ausdrücke für Druckdifferenzen an gekrümmten Oberflächen, dass die ganze Druckdifferenz zwischen O und B gleich:

$$K(\varrho_2^2 - \varrho_1^2) + \frac{H}{r}(\varrho_2 - \varrho_1)^2$$

ist. Betrachten wir zunächst das Glied $K(\varrho_2^2 - \varrho_1^2)$ als Repräsentant der Druckdifferenz, die zwischen O und B bestehen würde, vorausgesetzt, dass die Trennungsfläche eben gewesen wäre. Wenn K_1' den tatsächlich bestehenden Binnendruck in der ersten Flüssigkeit bei O (bei ebener Oberfläche) darstellt und K_2' die entsprechende Grösse für die andere Flüssigkeit bei B ist, so hat offenbar die Differenz des Druckes bei O und B den Wert $(K_2' - K_1')$. Wenn wir jetzt die Dichtefaktoren in jedem Falle einzuführen wünschen, so können wir schreiben:

$$K_1' = \varrho_1^2 K_1,$$
$$K_2' = \varrho_2^2 K_2.$$

K_1 und K_2 können die wahren oder spezifischen Binnen- oder Molekulardrucke genannt werden. Sie sind in der Tat identisch mit der van der Waalsschen Konstante „a" für jede flüssige Phase. Der Unterschied des Druckes zwischen O und B ist jetzt:

$$(K_2 \varrho_2^2 - K_1 \varrho_1^2),$$

und es ist klar, dass wir, um dies in die von Lord Rayleigh angegebene Form überzuführen, annehmen müssen, dass die spezifischen Binnendrucke (d. h. die auf die Einheit der Dichte reduzierten Binnendrucke) für die beiden Phasen gleich gross sind, also $K_1 = K_2$. Dies ist nun äusserst unwahrscheinlich und zeigt in der Tat, dass die Laplacesche Theorie in ihrer einfachsten Form versagt. Als Illustration könnte man den Fall von Wasser und Schwefelkohlenstoff nehmen. Der Binnendruck von Wasser, d. i. K_2', beträgt bei 0° (nach van der Waals) 10700 Atmosphären. Da die Dichte nahezu 1 ist, finden wir, dass der spezifische Binnendruck K_2 ebenfalls 10700 Atmosphären ausmacht. Im Schwefelkohlenstoff ist K_1' gleich 2900 Atmosphären. Da die Dichte 1·29 beträgt, so folgt, dass $K_1 = 1743$ Atmosphären ist, also weit verschieden von dem Wert des spezifischen Binnendruckes von Wasser.

In dem einfachen Fall, in dem der eine Binnendrucke im Vergleich zum andern vernachlässigt werden kann, und auch ϱ_1 im Ver-

gleich zu ϱ_2 zu vernachlässigen ist, erhalten wir den Lord Rayleighschen Ausdruck in einer einfachern Gestalt, nämlich:

$$\text{die Druckdifferenz} = K_2\varrho_2^2 + \frac{H}{r}\varrho_2^2 = \left(K_2 + \frac{H}{r}\right)\varrho_2^2.$$

Dies kann als annähernd gültig für den Fall einer Flüssigkeit (oder einer Lösung) in Berührung mit Dampf angenommen werden.

Wir kommen jetzt zu einem wichtigen Punkt, nämlich zur Frage, wie ändern sich K und H im Verhältnis zueinander, wenn wir von einem Fall zum andern gehen? Es herrscht allgemein der Eindruck, dass, wenn K gross ist, auch H gross sei und umgekehrt. Ich hoffe, zeigen zu können, dass dies tatsächlich der Fall ist, wenigstens soweit Wasser und wässerige Lösungen von Säuren, Basen, Salzen und vielen organischen Stoffen in Frage kommen. Aber zunächst wird es ebensogut sein, zu zeigen, dass die Laplacesche Theorie in ihrer allgemeinen Gestalt keinerlei Zusammenhang zwischen den relativen Änderungen von K und H voraussetzt — d. h. so lange, als wir das Gesetz der Anziehung zwischen den Molekülen nicht spezieller spezifizieren als $\varphi(z)$ (wo z den Abstand zwischen den angezogenen Teilchen bedeutet). So schreibt Laplace:

$$K = \frac{2\pi}{3}\int_0^\infty z^3\varphi(z)\,dz, \quad \text{oder:} \quad K = \varrho^2\int_0^\infty \psi(z)\,dz,$$

$$H = \frac{\pi}{8}\int_0^\infty z^4\varphi(z)\,dz, \quad \text{oder:} \quad H = \varrho^2\int_0^\infty z\psi(z)\,dz.$$

Wenn wir $\psi(z)$ gegen z auftragen, erhalten wir K und H für die besondern Fälle durch Flächen dargestellt, wie in der Fig. 3.

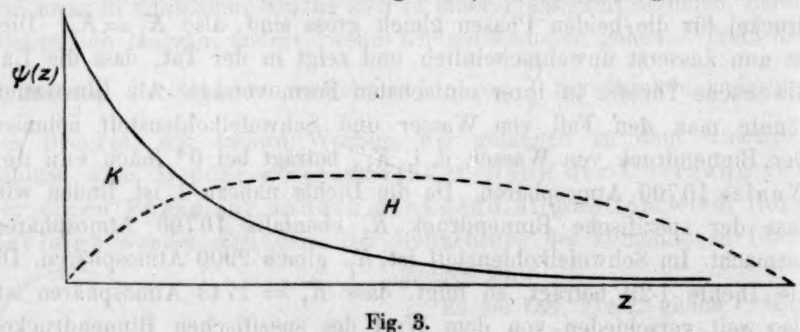


Fig. 3.

Aber es ist denkbar, dass nicht notwendigerweise eine Beziehung zwischen ihnen herrscht — es wird davon abhängen, wie weit längs der z-Achse wir noch Werte von K haben, die grösser als Null sind.

Wenden wir uns nun der experimentellen Seite zu. Die Daten sind hier hauptsächlich auf Wasser und wässerige Lösungen beschränkt. In diesem Zusammenhang hat Tammann[1]) die Änderung von K sehr gründlich untersucht. Tammanns Verallgemeinerung ist: „Das Volumen einer Lösung verhält sich Temperaturänderungen gegenüber, wie das Volumen des einem höhern Druck unterworfenen Lösungsmittels." Da die Wirkung des erhöhten Druckes in einer Erhöhung von K besteht, so folgt, dass der Zusatz eines gelösten Stoffes zu Wasser (und zu andern Flüssigkeiten, z. B. Alkohol, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff) das K des Wassers erhöht. Tammann[2]) gibt Zahlen für wässerige Lösungen von $NaCl$, $NaNO_3$, Na_2SO_4, $NaOH$, Na_2CO_3, KCl, KNO_3, K_2SO_4, KBr, KJ, KOH, HCl, HNO_3, H_2SO_4, NH_4Cl, NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$, NH_3, $LiCl$, $LiNO_3$, Li_2SO_4, H_3PO_4, KH_2PO_4, K_2HPO_4, K_3PO_4, $BaCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $MgSO_4$, $Sr(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$, $AgNO_3$, $K_3Fe(CN)_6$, $K_4Fe(CN)_6$, WO_3; Rohrzucker, Methylalkohol, Äthylalkohol, n-Propylalkohol, Isopropylalkohol, Ameisensäure, Essigsäure, n-Buttersäure, Methylacetat, Chloralhydrat, Urethan, Carbamid, Glycerin, Pyrogallol, Traubenzucker, Malonsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Zitronensäure. Der Zusatz aller dieser Stoffe erhöht nach Tammanns Berechnungen das K des Lösungsmittels. (Mit Methyl- und mit Äthylalkohol tritt zunächst eine Abnahme von K auf, aber bei weiterm Zusatz nimmt K über den Wert des reinen Lösungsmittels hinaus zu[3]). Die allgemeine Methode zur Erlangung von ΔK bestand in der Ermittlung des Koinzidenzdruckes der Lösung und des Lösungsmittels, d. h. die Lösung wurde unter einem Druck von einer Atmosphäre gehalten, und ihr spezifisches Volumen bei dieser Temperatur wurde festgestellt. Aus der Amagatschen Tabelle für die Änderung des spezifischen Volumens des Wassers mit zunehmendem äussern Druck wurde das gleiche von dem reinen Wasser eingenommene Volumen abgelesen, und der diesem entsprechende äussere Druck gab das ΔK der Lösungen. Tammann selbst weist darauf hin, wie stark die Resultate durch sehr geringe Fehler der Ablesungen des Volumens (oder der Temperaturausdehnungskoeffizienten) beeinflusst werden. Aber dieses allgemeine Gesetz der Zunahme von K entspricht keineswegs den Oberflächenspannungs-, d. h. den H-Änderungen, denn nicht nur

---

[1]) Innere Eigenschaften der Lösungen.

[2]) Loc. cit. Seite 70.

[3]) Dies ist bemerkenswert im Falle der Alkohole und Essigsäure, denn das K dieser Stoffe (nicht das K_0) ist niedriger als das K für Wasser. Es wird gut sein, im Falle dieser Körper weitere experimentelle Bestimmungen abzuwarten.

ist die Änderung der Spannung an der Oberfläche Flüssigkeit | Luft verschieden von derjenigen an der Oberfläche Flüssigkeit | Flüssigkeit, sondern, wie bekannt, erhöhen viele der in der Tammannschen Tabelle erwähnten Stoffe die Spannung Flüssigkeit | Luft, während andere sie erniedrigen. Da in der Tat an der Grenzfläche Flüssigkeit | Flüssigkeit alle bisherigen Messungen eine Erniedrigung der Spannung bei Zusatz eines gelösten Stoffes andeuten, sind hier die Richtungen von K und H absolut entgegengesetzt. Unsere bisherigen Betrachtungen haben hier anstatt das verschiedene Verhalten ein und desselben gelösten Stoffes an den Grenzflächen Flüssigkeit | Luft und Flüssigkeit | Flüssigkeit zu erklären, nur noch die weitere Tatsache betont, dass sich K nicht notwendigerweise im gleichen Sinne wie H ändert, so dass Schlussfolgerungen, die sich auf die Änderung von K gründen, nicht notwendigerweise für das Verhalten von H gelten oder umgekehrt.

Die ganze Sache wird erheblich vereinfacht, wenn wir anstatt die Oberflächenspannung und das Tammannsche K zu betrachten, unsere Aufmerksamkeit dem spezifischen H (sagen wir H_0) und dem spezifischen K, K_1 oder K_2 in unserer frühern Bezeichnungsweise in jedem Falle zuwenden. K ist der Binnendruck und setzt sich aus zwei Faktoren zusammen, von denen der eine von der Dichte abhängt und der andere von dem Integral $\int \psi(z)\,dz$, d. h. K_1 oder K_2, welches wir im allgemeinen K_0 nennen können.

$$K = K_0 \varrho^2, \text{ wo } \varrho \text{ die Dichte der Flüssigkeit ist.}$$

In ähnlicher Weise schliesst die Oberflächenspannung σ zwei Grössen ein, 1. die Dichte, 2. die spezifische Spannung oder das spezifische $H = H_0$. Die beobachtete Oberflächenspannung $= \frac{H_0}{2}(\varrho_2 - \varrho_1)^2$, vorausgesetzt, dass der Krümmungsradius gleich der Einheit ist, und für den Fall Flüssigkeit | Luft, wo wir die Dichte der einen Phase vernachlässigen können, erhalten wir:

$$\sigma = \frac{H_0}{2}\varrho^2.$$

Es ist klar, dass nach der Laplaceschen Bezeichnungsweise:

$$K_0 = \int_0^\infty \psi(z)\,dz\,, \quad \text{und:} \quad H_0 = \int_0^\infty z\psi(z)\,dz.$$

Der spezifische (konstante) kapillare Faktor H_0 für verschiedene wässerige Lösungen.

Die folgenden Werte von H_0 sind aus den Angaben von Whatmough[1]), für die Spannung Flüssigkeit | Luft berechnet worden.

Konzentration g-Mole/Liter	%	Dichte der Lösung	σ mg/mm	H_0 mg/mm	$\frac{K_0}{H_0}$
		Natriumchlorid.			
0	0	1·000	7·557	15·114	708
0·25	1·488	1·009	7·610	14·95	711
0·5	2·975	1·020	7·661	14·73	716
1	5·85	1·041	7·757	14·31	722
2	11·7	1·080	7·933	13·60	742
4	23·4	1·178	8·273	13·36	686
		Baryumchlorid.			
0	0	1·000	7·557	15·114	708
0·25	5·21	1·048	7·605	13·85	716
0·5	10·42	1·098	7·665	12·71	735
1·0	20·84	1·216	7·732	10·46	800
2·0	41·68	1·289	7·919	9·53	778
		Natriumsulfat.			
0	0	1·000	7·557	15·114	708
0·0625	0·89	1·006	7·581	14·98	710
0·125	1·77	1·015	7·602	14·76	717
0·25	3·55	1·031	7·644	14·38	723
0·5	7·1	1·065	7·715	13·60	744
		Lithiumchlorid.			
0	0	1·000	7·557	15·114	708
0·25	1·06	1·006	7·612	15·04	—
0·5	2·12	1·012	7·663	14·96	—
1·0	4·24	1·025	7·748	14·74	—
2·0	8·48	1·049	7·925	14·40	—
4·0	16·96	1·098	8·261	13·60	764
		Salzsäure.			
	0	1·000	7·627[2])	15·254	701
	2	1·010	7·605	14·92	716
	4	1·020	7·584	14·60	725
	6	1·030	7·560	14·24	—
	8	1·040	7·547	14·46	726
	10	1·050	7·522	13·64	—
	12	1·060	7·506	13·36	—
	14	1·070	7·488	13·08	—
	16	1·080	7·464	12·80	811

[1]) loc. cit.

[2]) Whatmough gibt den obigen Ausnahmswert für Wasser an, ohne ihn indessen zu begründen.

Diese Beispiele genügen, um die wichtige Beziehung darzutun, dass die spezifische Kapillarkonstante H_0 selbst an der Oberfläche Flüssigkeit | Luft bei Zusatz gelöster Stoffe sinkt. Da die ausgewählten Beispiele (mit Ausnahme der Salzsäure) Salze sind, d. h. solche Stoffe, die die Oberflächenspannung Flüssigkeit | Luft erhöhen, so ist klar, dass die andern Stoffe, die das σ erniedrigen, das H_0 noch weiter erniedrigen werden. Der Zusatz irgend eines Stoffes an der Oberfläche Flüssigkeit | Flüssigkeit erniedrigt das σ und dies schliesst natürlich eine Abnahme von H_0 ein, obgleich die Grössen von ganz verschiedener Ordnung sind. Als Beispiele können wir den schon erwähnten Fall von KCl in wässerige Lösung an der Oberfläche des Öls von der Dichte $0{\cdot}899 = \varrho_1$ nehmen.

Konzentration des KCl. Mole/Liter	Dichte der Lösung σ_2	$(\varrho_1 - \varrho_2)^2$	σ mg/mm	H_0 mg/mm
0	1·000	0·0102	5·30	520
0·0125	1·0006	0·0103	5·13	500
0·025	1·0013	0·0105	5·08	484
0·05	1·0026	0·0107	4·98	465
0·1	1·0052	0·0113	4·86	430

Der Wert von H_0 beträgt in diesem Falle ungefähr das Dreissigfache desjenigen an der Oberfläche Flüssigkeit | Luft, was natürlich von dem geringen Dichteunterschied zwischen Öl und Wasser herrührt.

Wir sind jetzt in der Lage, die folgende Verallgemeinerung aufzustellen: Die spezifische Kapillarkonstante (oder der Kapillarfaktor) H_0 wird im Falle des Wassers durch Zusatz sämtlicher Stoffe vermindert, sowohl an der Grenzfläche Flüssigkeit | Flüssigkeit wie an der Oberfläche Flüssigkeit | Luft.

Es ist sehr wohl möglich, dass diese Verallgemeinerung auf andere Lösungsmittel ausgedehnt werden kann, aber es sind noch keine experimentellen Daten verfügbar.

Die spezifische Binnendruckkonstante K_0 für verschiedene wässerige Lösungen.

Wie bereits auseinandergesetzt wurde, ist:

$$K_0 = \frac{K}{\varrho^2}.$$

Tammann hat nicht versucht, einen Wert von K anzugeben, sondern nur die Zunahme von K, nämlich ΔK, bei Zusatz gelöster Stoffe. Wenn man sich des van der Waalsschen Wertes für K bei 0°, nämlich 10700 Atmosphären für Wasser allein, bedient, kann man die

Tammannschen ΔK dazu benutzen, das K und mithin das K_0 für die Lösung zu bestimmen. Dies ist in den folgenden typischen Fällen durchgeführt worden. Die Zahlen bedeuten indessen nur annähernde Werte — wegen der Ungenauigkeit der K- und ΔK-Bestimmungen.

g Salz in 100 g H_2O	K	ϱ_2	K_0
Natriumchlorid.			
0	10700	1·000	10700
1·62	10883	1·011	10648
3·24	11030	1·0227	10550
6·48	11355	1·0466	10370
12·96	11934	1·0952	9955
25·93	12910	1·1987	9000
Baryumchlorid.			
0	10700	1·000	10700
5·23	10981	1·048	10000
10·60	11264	1·099	9317
24·20	11966	1·220	8036
35·00	12517	1·289	7411
Kaliumchlorid.			
0	10700	1·000	10700
1·97	10930	1·017	10570
3·94	11098	1·035	10360
7·88	11466	1·073	9953
15·76	12100	1·142	9280
Lithiumchlorid.			
0	10700	1·000	10700
4·4	10915	1·025	10390
9·0	11130	1·052	10140
13·5	11175	1·078	9610
19·8	11248	1·116	9031
24	11287	1·143	8638
Salzsäure.			
0	10700	1·000	10700
1·01	10781	1·004	10700
2·01	10890	1·010	10680
4·02	11015	1·020	10590
8·04	11352	1·040	10500
16·08	12116	1·080	10390
Natriumhydroxyd.			
0	10700	1·000	10700
1·59	10967	1·016	10630
3·19	11268	1·035	10520
6·34	11756	1·070	10240

Die obigen sind typische Beispiele anorganischer Säuren, Basen und Salze. Ein ähnliches Verhalten zeigen Harnstoff und Weinsäure.

Harnstoff.

g Gelöstes in 100 g Wasser	K	ϱ_s	K_0
0	10700	1·000	10700
4·59	10913	1·014	10674
6·44	11111	1·019	10700
Weinsäure.			
0	10700	1·000	10700
7·7	11140	1·035	10400
16·3	11616	1·075	10052
35·5	13054	1·180	9380

Man wird bemerken, dass, während in allen obigen Fällen K steigt, K_0 fällt. Im obigen bewegen sich daher K_0 und H_0 in der gleichen Richtung. Für organische Flüssigkeiten, die mit Wasser mischbar sind, ist dagegen klar, dass sich der Wert von K_0 von dem Wert für reines Wasser an bis zu dem Wert für die reine 100%ige organische Substanz bewegen wird. Hierher gehören Äthylalkohol, Methylalkohol, *n*-Propylalkohol, Isopropylalkohol, Ameisensäure, Essigsäure, *n*-Buttersäure usw. Nun ist der Wert des van der Waalsschen „a", der mit dem K_0 identisch ist, für diese Substanzen grösser als für Wasser. So sind die aus den kritischen Daten berechneten Werte von „a" die folgenden (Landolt-Börnstein, Tabellen S. 187. Die Einheiten sind nicht das Liter-Atmosphären-Grammol, aber das ist für Vergleichszwecke belanglos.)

Wasser	a = 0·01185
Methylalkohol	0·01988
Äthylalkohol	0·02346
n-Propylalkohol	0·03250
Isopropylalkohol	0·02747
Essigsäure	0·03505

Beim Auflösen dieser Stoffe in Wasser wird man ein Ansteigen von K_0 erwarten, und dies ist auch der Fall, z. B.:

Essigsäure.

g Gelöstes auf 100 g Lösungsmittel	K	ϱ_s	K_0
0	10700	1·000	10700
3·05	10901	1·0037	10821
6·33	11113	1·0088	10920
13·44	11626	1·0192	11191
Äthylalkohol.			
0	10700	1·000	10700
2·56	10676	0·9954	10775
4·11	10714	0·9927	10880
10·03	10911	0·9839	11265
[100%	2400 annähernd]		

Die Verallgemeinerung in bezug auf K_0 ist offenbar nicht so umfassend wie im Falle von H_0. Man kann sie folgendermassen ausdrücken:

Mit Ausnahme derjenigen Flüssigkeiten, die mit Wasser vollkommen mischbar sind, vermindert der Zusatz irgend eines gelösten Stoffes zu Wasser den spezifischen Binnendruck K_0. Für wässerige Lösungen aller anorganischen Säuren, Basen und Salze und vieler organischen Stoffe nehmen der spezifische Binnendruck K_0 und die spezifische Kapillarkonstante H_0 gleichzeitig ab. Ich habe das Verhältnis $\frac{K_0}{H_0}$ [die fünfte Kolonne in den obigen Tabellen [1]] für einige anorganische Stoffe berechnet. Man wird sehen, dass für verdünnte, d. h. nicht über $^1/_{10}$-normale Lösungen K_0 und H_0 einander direkt proportional sind. Innerhalb dieses Bereiches gelten auch die Gasgesetze für die osmotischen Erscheinungen. Bei höherer Konzentration nimmt indessen das Verhältnis $\frac{K_0}{H_0}$ zu.

Der Fall der Farbstoffe, Seifen und Gallensalze.

Das erste, was hinsichtlich dieser Stoffe zu bemerken ist, ist, dass sie in Wasser nur verhältnismässig wenig löslich sind, und infolgedessen können Adsorptionswirkungen in der Oberflächenschicht bald Konzentrationen hervorrufen, die die Löslichkeit in der Hauptmenge der Flüssigkeit übersteigen.

Natriumglykokollat (Merck) übt, wenn es in Wasser aufgelöst wird, eine sehr ausgesprochene erniedrigende Wirkung auf die Oberflächenspannung aus, sowohl an der Grenzfläche Flüssigkeit | Dampf, wie an derjenigen Flüssigkeit | Flüssigkeit. Die davon pro qcm Oberfläche — etwa der Oberfläche, wo wässerige Lösung und Kohlenwasserstofföl zusammentreffen — adsorbierte Menge ist sehr gross, viel grösser als die nach der Gibbsschen Theorie berechnete [2]), und es ist schon die Vermutung ausgesprochen worden, dass Gelatinierung des gelösten Stoffes an der Grenzfläche eingetreten ist. An der Oberfläche Flüssigkeit | Dampf kann die teilweise Bildung einer Art Haut wahrgenommen werden. Die wässerigen Lösungen haben in sehr ausgesprochenem Masse die Eigenschaft, beim Schütteln zu schäumen. Die Seifen (die in wässeriger Lösung teilweise kolloid sind), verhalten sich ähnlich. In Alkohol dagegen verschwinden ihre kolloiden Eigenschaften, sie verhalten sich wie Kristalloide [3]. Diese Änderung des Verhaltens der Seifen mit

[1]) K_0 und H_0 sind nicht auf dieselben Einheiten bezogen.

[2]) Lewis, loc. cit.

[3]) Krafft, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 1747; **28**, 2556; **29**, 1328.

Änderung des Lösungsmittels wird sehr vollständig durch die Donnansche Theorie erklärt[1]). Viele Farbstoffe verhalten sich ebenfalls ähnlich, was die Oberflächenwirkungen in Wasser anbetrifft, obgleich dieselben hier viel weniger ausgesprochen sind, als im Falle der Seifen und des Natriumglykokollats. Das Schäumen z. B. ist in vielen Fällen sehr schwach — Methylviolett schäumt indessen recht kräftig, und dies steht im Einklang mit seiner ausgesprochenern Erniedrigungswirkung auf die Oberflächenspannung, denn es wird jetzt allgemein angenommen, dass die Bedingungen, welche ein Flüssigkeitshäutchen beständig machen, selbst beim Erhöhen seiner Oberfläche, d. h. durch gleichzeitige Konzentrationsänderungen, diejenigen sind, die die Bildung eines beständigen Schaumes regeln. Freundlich und Neumann teilen wässerige Farbstofflösungen in drei Klassen ein: 1. richtige Lösungen, 2. halbkolloide, 3. kolloide Lösungen[2]). Unter der Annahme, dass die Oberflächenspannung Wasser | Luft bei 20° 75 Dynen/cm beträgt, haben sie die folgenden Werte für Lösungen, die 1 g im Liter enthalten, gefunden:

		σ
I.	Rhodamin	64·4
	Bismarckbraun	74·8
	Eosin	74·7
	Methylenblau	74·7
II.	Diamantfuchsin	74·6
	Neufuchsin	75·3
	Kristallviolett	72·7
III.	Nachtblau	68·3—67·4
	Kongorot	74·8

Diese sind sämtlich dadurch charakterisiert, dass sie die Oberflächenspannung Flüssigkeit | Luft des Wassers erniedrigen. Rhode[3]) hat als Ergebnis seiner optischen Versuche bereits den Schluss gezogen, dass Fuchsin- und Methylviolettlösungen feste Häutchen besitzen, und dieselbe Eigenschaft ist von F. Plogmeyer[4]) auch andern Farbstoffen (und kolloiden Substanzen im allgemeinen) zugesprochen worden. Für alkoholische Lösungen finden Freundlich und Neumann, dass alle von ihnen untersuchten Farbstoffe sich wie Kristalloide verhalten (d. h. sie besitzen normale Molekulargewichte), und sie finden überdies, dass die Farbstoffe die Alkoholoberflächenspannung etwas erhöhen. Indem sie $\sigma_{\text{Alkohol}} = 21{\cdot}9$ Dynen/cm bei 25° setzen, finden Freund-

[1]) Phil. Mag. [6] 1, 647 (1901); Zeitschr. f. physik. Chemie 46, 197 (1903).
[2]) Kolloidzeitschr. 3, 80 (1908).
[3]) Ann. d. Phys. [4] 19, 935 (1906).
[4]) Ber. d. d. physik. Ges. 1909, 382.

lich und Neumann für 0·1%ige Lösungen der Farbstoffe die folgenden Werte:

	σ
Nachtblau	22·3—22·2
Kristallviolett	22·2—22·0
Neufuchsin	22·2—22·1
Rhodamin	21·9—22·0

Diese Effekte sind sowohl der Grösse wie der Richtung nach durchaus mit den Resultaten vergleichbar, die für einfache anorganische Salze an der Oberfläche Wasser | Dampf erhalten worden sind.

Nichtflüchtige gelöste Stoffe, die eine erniedrigende Wirkung auf die Spannung Flüssigkeit | Dampf ausüben, erweisen sich mehr oder minder durch die Neigung charakterisiert, infolge der Überschreitung der Löslichkeit in der Oberflächenschicht halbfeste Häutchen zu bilden. Das legt die Vermutung nahe, dass das, was wir bei diesen Substanzen an der Luftoberfläche messen, nicht eine Oberflächenspannung Flüssigkeit | Dampf ist, sondern eine Spannung Flüssigkeit | Flüssigkeit oder Flüssigkeit | fester Stoff. Diese „Häutchen" ähneln zweifellos den Gallerten sehr, d. h. sie sind wahrscheinlich sehr zähe, heterogene Flüssigkeiten. Man kann begreifen, dass, wenn diese Wirkung sich geltend macht, wir das normale Verhalten für eine Grenzfläche flüssig | flüssig erhalten. So weit würde man indessen nicht erwarten, dass diese Erniedrigung von σ notwendigerweise sehr gross sein würde, wie es bei den Gallensalzen und den Seifen und allgemein bei denjenigen Stoffen, die ausgesprochen schäumen, der Fall ist. Die halbfesten Häutchen sind indessen von derselben chemischen Natur wie der gelöste Stoff in der Lösung (wahrscheinlich stellen sie eine polymerisierte Form desselben dar), und da diese Häutchen an Ort und Stelle gebildet werden, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass wir an Stelle eines scharfen Übergangs der Phasen, wie er in gewöhnlichen Fällen vorliegt, in denen eine Flüssigkeit mit einer Flüssigkeit oder einem festen Stoff zusammentrifft, gegen die sie chemisch unwirksam ist, hier einen viel allmählichern Übergang haben. Dies zugegeben, sollte man eine in dem Masse zunehmende Erniedrigung der Spannung erwarten, als die Schärfe des Übergangs verschwindet[1]. Betrachten wir kurz das Verhältnis der Laplaceschen Theorie zu diesem Punkt.

Nach der Laplaceschen Theorie ist die Grenzflächenspannung

[1] Ähnlich wird für flüchtige gelöste Stoffe wie Alkohol, Essig- und Propionsäure usw. die Schärfe des Übergangs Flüssigkeit | Dampf stark vermindert werden, und man wird eine ausgesprochene Erniedrigung der Oberflächenspannung erwarten.

zwischen zwei Stoffen proportional dem Quadrat des Unterschieds ihrer Dichten. Was die Abhängigkeit der Kapillarität von der Schärfe des Übergangs von einer Phase zur andern anbetrifft, sagt Lord Rayleigh[1]): „Der Grund, weshalb die Kapillarkraft verschwinden sollte, wenn der Übergang zwischen zwei Flüssigkeiten genügend allmählich ist, wird jetzt klar werden. Nehmen wir an, dass der Übergang von [der Dichte][2]) o zu [der Dichte] ϱ in zwei gleichen Schritten vorgenommen wird, wobei die Dicke der Zwischenschicht von der Dichte $^1/_2\,\varrho$ gross ist im Vergleich zum Bereich der Molekularkräfte, aber klein im Vergleich zum Krümmungsradius. Bei jedem Schritt ist der Unterschied des Kapillardruckes nur ein Viertel von demjenigen Betrag, der dem plötzlichen Übergang von 0 zu ϱ entsprechen würde, und so wird durch die Zwischenschaltung der Schicht im ganzen die Hälfte der Wirkung verloren. Bei drei gleichen Schritten würde die Wirkung auf ein Drittel vermindert werden usw. Wenn die Zahl der Schritte unendlich ist, verschwindet der Kapillardruck vollständig.“ Ferner[3]): „Nach der Laplaceschen Hypothese ist die gesamte Energie einer Anzahl aneinanderstossender Schichten von Flüssigkeiten am niedrigsten, wenn dieselben in der Reihenfolge der Dichte angeordnet sind, so dass dies die von den Anziehungskräften begünstigte Anordnung ist. Die Aufgabe ist, die Summe der Grenzflächenspannungen auf ein Minimum zu bringen, wenn jede Spannung proportional dem Quadrat des Unterschieds der Dichten der beiden in Frage kommenden aneinandergrenzenden Flüssigkeiten ist. Wenn die Schichtenreihenfolge von der Reihenfolge der Dichten abweicht, so lässt sich zeigen, dass jeder Schritt der Annäherung an jene Reihenfolge die Summe der Spannungen erniedrigt. Zu diesem Zweck betrachten wir die Wirkung der Entfernung einer Schicht ϱ_{n+1}, die an ϱ_n und ϱ_{n+2} grenzt. Vor der Änderung haben wir:

$$(\varrho_n - \varrho_{n+1})^2 + (\varrho_{n+1} - \varrho_{n+2})^2,$$

und nachher:

$$(\varrho_n - \varrho_{n+2})^2.$$

Ersteres vermindert um das zweite, oder die Zunahme der Summe der Spannungen ist demnach:

$$2\,(\varrho_n - \varrho_{n+1})\,(\varrho_{n+1} - \varrho_{n+2}).$$

Wenn daher ϱ_{n+1} der Grösse nach zwischen ϱ_n und ϱ_{n+2} liegt, wird durch den Fortfall der Schicht die Summe der Spannungen er-

---

[1]) Lord Rayleigh bezeichnet die Dichte mit σ. Um Verwechslung der Grössen zu vermeiden, habe ich im obigen Zitat das σ durch ϱ ersetzt.

[2]) Phil. Mag. [5] **16**, 315 (1883).

[3]) Scientific Papers **3**, 415.

höht; wenn aber ϱ_{n+1} nicht dazwischen liegt, wird die Summe vermindert. Wir sehen demnach, dass die Entfernung einer Schicht zwischen Nachbarn, wo sie aus der Reihenfolge herausfällt, und ihre Einschaltung zwischen Nachbarn, zwischen die sie der Reihenfolge nach hineinpasst, für die Reduktion der Summe der Spannungen doppelt günstig ist; und da wir durch eine Reihe solcher Schritte überall zu der Reihenfolge der Grösse gelangen können, so schliessen wir, dass dies die Anordnung beim Minimum der Spannungen und der Energie ist".

Dieses Prinzip liegt zweifellos der Beobachtung zugrunde, dass an einer Oberfläche, an der Löslichkeitswirkungen in Frage kommen (z. B. bei einer wässerigen Lösung von Anilin in Berührung mit Kohlenwasserstofföl, da das Anilin im Öl etwas löslich ist) eine ausgesprochene Erniedrigung der Oberflächenspannung eintritt, denn ein solcher Lösungs- oder Diffusionsvorgang verläuft notwendigerweise derart, dass die Schichten in bezug auf die Dichten in regelmässiger Reihenfolge angeordnet sind. Des weitern würden diese Betrachtungen über die Kapillarität, angewendet auf den Fall flüchtiger gelöster Stoffe und auf denjenigen der Häutchenbildung von Natriumglykokollat, Seifen, Farbstoffen, Saponin und andern Substanzen[1]), vorausgesetzt, dass ein allmählicher Übergang von dem Häutchen zur Hauptmasse der Flüssigkeit besteht, einen einleuchtenden Grund dafür bieten, die grosse Abnahme der Oberflächenspannung, die tatsächlich stattfindet, von vornherein zu erwarten.

Zusammenfassung.

1. Bestimmungen der Oberflächenspannungen Flüssigkeit | Dampf wurden für Rosanilinchlorhydrat, Kongorot, Methylorange, Methylviolett, Natriumglykokollat, Harnstoff, Malonsäure und Kupfersulfat bei den Temperaturen 14, 43, 61, 78° ausgeführt. Die Wirkung des gelösten Stoffes nimmt mit steigender Temperatur allmählich ab.

2. Die Untersuchung der obigen Temperatureffekte wurde hauptsächlich mit Rücksicht auf das merkwürdige Verhalten aller anorganischen Salze ausgeführt, insofern dieselben auf die Grenzflächenspannung Flüssigkeit | Flüssigkeit eine erniedrigende und gleichzeitig auf die Oberflächenspannung Flüssigkeit | Dampf eine erhöhende Wirkung ausüben. Dieses Verhalten kann in Einklang gebracht werden, wenn man statt der Oberflächenspannung den Laplaceschen spezifischen Kapillarfaktor H_0 betrachtet.

3. Die folgende Verallgemeinerung wird durch den Versuch bestätigt:

---

[1]) Vgl. Ramsden.

Das H_0 für Wasser wird durch Zusatz aller gelösten Stoffe, sowohl an der Grenzfläche Flüssigkeit | Flüssigkeit, als an derjenigen Flüssigkeit | Dampf vermindert. Die Verallgemeinerung gilt aller Wahrscheinlichkeit nach ebensowohl für andere Lösungsmittel.

4. Im Falle des spezifischen Binnendruckes K_0 kann man sagen, dass mit Ausnahme derjenigen Flüssigkeiten, die mit Wasser vollkommen mischbar sind, der Zusatz eines beliebigen gelösten Stoffes zum Wasser das K_0 vermindert, gleichzeitig aber, nach Tammann, in allen Fällen das K erhöht. ($K = K_0\varrho^2$.)

5. Wenn wir nur die Grenzfläche Flüssigkeit | Dampf in Betracht ziehen, d. h. den Fall, in dem die Dichte und der Binnendruck der einen Phase im Vergleich zu den entsprechenden Grössen der andern vernachlässigt werden können, so können wir den allgemeinen Satz aufstellen, dass der Binnendruck K und die Oberflächenspannung σ sich in der gleichen Richtung bewegen. Die obige Verallgemeinerung gilt nicht, wenn die gelöste Substanz flüchtig ist, und ebenso wenn die Grenzfläche „Flüssigkeit—Luft" in Wirklichkeit eine Grenzfläche Flüssigkeit | kolloider Stoff ist, z. B. bei den Seifen, Gallensalzen, einigen Farbstoffen usw.

6. Eine Erklärung der ausgesprochenen Erniedrigungswirkung auf das σ der Lösungen, welche seitens einiger gelöster Stoffe ausgeübt wird, wird auf Grund der Laplaceschen Theorie gegeben, wie letztere auf Fälle, in denen der Übergang von der einen Phase zur andern nicht plötzlich ist, Anwendung findet.

Zum Schluss ergreife ich die Gelegenheit, Prof. A. W. Porter vom Physics Department des University College London für die hilfreiche Erörterung eines Teils des Gegenstandes dieser Abhandlung meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Physical Chemistry Laboratory
University College
Gower Street London.

Die Adsorption von Gasen durch Kohle.

Von

Alexander Titoff.

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 7. 10.)

Die Adsorption von Gasen durch feste Körper ist schon vielfach untersucht worden. Nach einer Zusammenstellung Mülfarths[1]) sind bis zum Jahre 1900 fast 80 Arbeiten darüber erschienen[2]).

Trotz der Fülle des vorliegenden Materials fällt es sehr schwer, allgemeine Gesetzmässigkeiten über den Adsorptionsvorgang aufzustellen. Dies hat seinen Grund erstens darin, dass die bestadsorbierenden Substanzen meistens keine chemischen Individuen sind, und dass deswegen die von den verschiedenen Forschern gefundenen Werte nicht als absolute Werte angesehen werden können. Auch ist das vorliegende Zahlenmaterial öfters von solcher Beschaffenheit, dass es keine genaue Antwort auf die entstehenden Fragen zu liefern ermöglicht. Vor allem fehlt es an Untersuchungen, in denen unter gleichen Bedingungen sowohl die Abhängigkeit der Adsorption von der Temperatur, als auch die Adsorptionswärme gemessen wurde.

Um diese wesentliche Lücke auszufüllen, ist die vorliegende Untersuchung unternommen worden.

Es wurden unter ganz bestimmten Bedingungen die Adsorptionsisothermen verschiedener Gase durch Kohle bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Daran schloss sich die Bestimmung der Adsorptionswärme und schliesslich die der Adsorptionsgeschwindigkeit.

Sämtliche Messungen wurden an demselben Material ausgeführt. Besondere Kontrollversuche ergaben eine sehr befriedigende Überein-

[1]) Ann. d. Phys. [4] **3**, 328 (1900).

[2]) Eine Zusammenstellung der bedeutendsten Arbeiten findet sich in W. Ostwalds Lehrbuch der allgemeinen Chemie, Bd. II, 3, S. 217 ff. und in Freundlichs Kapillarchemie, Leipzig 1909, wo die meisten Ergebnisse angeführt sind. Seitdem sind noch die Abhandlungen von Ramsay und Miss Homfray, Chem. News **95**, 96 (1905), von Mc Bain, Phil. Mag. **18**, 916 (1909); Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 471 (1909); von Geddes, Ann. d. Phys. [4] **29**, 797 (1909); und von Boyle, Journ. phys. Chem. **12**, 484 (1909) und Phil. Mag. **17**, 377 (1909) erschienen.

stimmung der erhaltenen Zahlen, so dass alle Versuche als vollkommen vergleichbar angesehen werden dürfen.

Im folgenden soll zuerst kurz die angewandte Arbeitsmethode beschrieben werden; daran schliesst sich eine Zusammenstellung der erhaltenen Resultate[1]). Theoretische Betrachtungen folgen erst nach Mitteilung des experimentell gefundenen Materials; denn während das letztere als feststehender Erwerb der Wissenschaft anzusehen ist, haftet den theoretischen Betrachtungen über die Natur der Adsorption und den darauf basierten Rechnungen doch ein geraumer Teil Hypothetisches an, welches bei weiterm Vordringen in dieses interessante Gebiet weggeschwemmt und durch andere Anschauungen ersetzt werden kann.

Der Apparat.

Der für die Messungen angewandte Apparat ist in Fig. 1 abgebildet. Er besteht aus dem Gasbehälter g, aus der Gasbürette B und dem

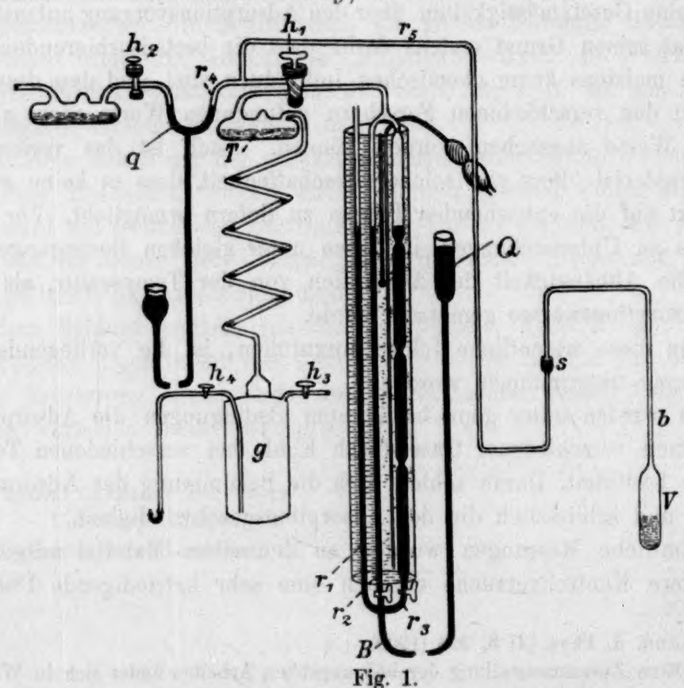


Fig. 1.

eigentlichen Versuchsgefäss V. Der ganze Apparat war auf einem grossen

[1]) Im Interesse der Leser sollen letztere schon in umgerechneter Form gebracht werden, während ich diejenigen, die sich für die Einzelheiten interessieren, auf das „Bulletin de la Société des Naturalistes de Moscou 1910" verweise, wo die Zahlen in Form von Protokollen veröffentlicht sind.

verschiebbaren Stativ montiert. Der Gasbehälter g besteht aus einer dickwandigen, zwei Liter fassenden Glasflasche, welche mittels eines eingeschliffenen Stopfens und Glasspirale mit dem zur Gasbürette führenden Dreiweghahn h_1 in Verbindung stand. Durch den Hahn h_3 wurde aus dem Gasentwicklungsapparat Gas eingeführt, durch h_4 konnte der Gasbehälter V mittels einer Wasserstrahlpumpe evakuiert oder auch mit Quecksilber nachgefüllt werden. Um das in die Gasbürette eintretende Gas von den letzten Spuren von Feuchtigkeit zu befreien, wurde auf dem Wege von der Spirale zum Hahn h_1 noch ein mit Phosphorpentoxyd gefülltes Trockengefäss T eingeschaltet.

Die Gasbürette B besteht aus einer möglichst zylindrischen Röhre r_2 und der Bürette r_3, welche aus vier je 25 ccm fassenden Röhren zusammengesetzt war. Beide Röhren vereinigten sich oben und führten zum Hahn h_1, mittels dessen sie entweder mit dem Gasbehälter g oder dem Versuchsgefäss V verbunden werden konnten. Unten waren die Röhren einzeln durch Hähne verschliessbar und kommunizierten mit einem offenen Manometerrohr r_1. Hinter den Röhren r_1 und r_2 war eine 80 cm lange versilberte, in Millimeter geteilte Skala angebracht; die ganze Bürette befand sich in einem zylindrischen, mit Wasser gefüllten Rohre. Zur Rührung des Wassers diente eine bis an den Boden reichende enge Glasröhre, durch welche Luft durchgeblasen wurde. Vor jeder Messung wurde die Temperatur des Wassers bis auf 0·1° genau notiert. Die Röhre r_2 fasste etwas über 25 ccm, und 1 mm der Höhe entsprach 0·035 ccm. Die ganze Bürette war durch Auswägen mit Quecksilber genau kalibriert. Da Zehntel-mm abgelesen wurden, und der grösste Fehler der Ablesung 0·2 mm betrug, so konnte der Fehler bei der Messung des Gasvolumens 0·007 ccm nicht übersteigen. Mit dieser Bürette konnten beliebige Mengen Gases vom Bruchteil eines ccm an bis 125 ccm entnommen werden. Die vom Hahne h_1 führende Röhre verzweigte sich in r_4, welche zur Pumpe führte, und in r_5, welche mittels eines Quecksilberschliffs mit dem Versuchsgefäss V verbunden war.

Da die für den Versuch angewandte Kohle möglichst gasfrei sein musste, so wurden Hähne und Schliffe nach Möglichkeit vermieden. Deswegen wurde auf dem Wege zu dem zur Pumpe führenden Hahne h_2 noch ein Quecksilberverschluss eingeschaltet. Der Schliff s jedoch war unvermeidlich, da das Versuchsgefäss zur grössern Haltbarkeit Erhitzungen gegenüber aus Jenenser Glas gearbeitet war und deswegen an die Röhre r_5 nicht angeschmolzen werden konnte.

Das Versuchsgefäss V war birnenförmig und fasste in den ersten

Versuchen ca. 150 ccm, in den letzten ca. 25 ccm. Zur Einführung der Kohle wurde es bei *b* aufgeschnitten und dann wieder angeschmolzen. Das Volumen des Gefässes und der Röhren wurde durch Messungen der darin enthaltenen Luft bei verschiedenen Drucken auf 0·01 ccm genau bestimmt. Das erstere Volumen wurde ausserdem durch Auswägen mit Wasser ermittelt. Ich hielt es für zweckmässig, mit grössern Mengen Kohle zu arbeiten, als es Travers und Mc Bain tun, welche ca. 1 bis 2 g in Arbeit nehmen, da auf diese Weise die Fehler bei der Gasmessung und die zufälligen Veränderungen bei der Adsorption, die von der verschiedenen Grösse der einzelnen Kohlenstücke herrühren, bedeutend verringert werden. Allerdings wird hierdurch ein sehr langwieriges Evakuieren der Kohle vor dem Versuch bedingt.

Die Pumpe, welche zur Anwendung kam, war eine Quecksilberpumpe nach Prof. Kahlbaum, gearbeitet von Carl Krahmer in Freiburg i. B. Dieselbe wurde auf Rat von Prof. Lebedew derart umgebaut, dass der aufsteigende Ast des zu den Luftfängern führenden Schlauchs durch ein 70 cm langes Glasrohr ersetzt wurde, um das Eindringen der Luft durch die Wände des Schlauches zu vermeiden. Auch wurden sämtliche Schliffe bis auf den einen im Fallrohre befindlichen durch direktes Zusammenschmelzen der Teile ersetzt. An den zur direkten Verbindung des evakuierten Raumes mit der Wasserstrahlpumpe dienenden Hahn wurde noch ein Quecksilberverschluss angeschaltet. Die auf diese Weise verbesserte Pumpe arbeitete tadellos und evakuierte das Versuchsgefäss und die Verbindungsröhren in $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde bis auf 0·001 mm. Wurde Kohle entgast, so dauerte das Evakuieren von 20 g Kohle 3—5 Stunden. Bei dem Arbeiten mit dieser Pumpe muss man genau darauf achten, dass die Verbindung des Quecksilberfadens im Fallrohr innerhalb des Stahlzylinders erfolgt; beachtet man diese Bedingung nicht, so springen die Röhren regelmässig nach 10- bis 12-stündiger Arbeit. Sämtliche Schliffe und Hähne wurden nur mit der von E. Leybolds Nachf. bezogenen Vakuumschmiere eingefettet. Das für Verschlüsse und Pumpe angewendete Quecksilber war vorher destilliert.

Zur Erhitzung der Kohle während der Entgasung bediente ich mich eines aus Eisenblech angefertigten Gefässes (Fig. 2), dessen äusserer Mantel aus einer etwa $1^1/_2$ cm dicken Asbestschicht bestand. Dieses Gefäss wurde von unten über das Versuchsgefäss geschoben und mit einem in zwei Hälften geschnittenen Asbeststopfen verkorkt. Ein grosser Bunsenbrenner genügte, um die Temperatur auf 400—450° zu bringen. Durch Regulieren der Heizung konnte stundenlang eine auf 5° kon-

stante Temperatur erreicht werden. Die Temperatur wurde mittels eines Thermoelementes aus Platin—Platiniridium gemessen. Nach beendetem Evakuieren wurde der Heizmantel entfernt, und an seiner Stelle der betreffende Thermostat aufgestellt.

Für die Temperaturen von 30—150° wurde ein Bad aus Paraffinöl verwandt, welches durch einen auf einer Glasspirale aufgewundenen Nickelindraht elektrisch geheizt wurde. Die Rührung des Bades erfolgte durch einen schnell bewegten Schraubenrührer. Durch Einschaltung passender Widerstände liess sich die Temperatur bis auf $^1/_{20}{}^0$ genau regulieren. Um grosse Überhitzungen zu vermeiden, wurde auch ein automatischer Ausschalter des Stroms mittels Quecksilberkontakts und Elektromagnets angebracht. Jedoch eignet sich diese Vorrichtung nicht zur feinen Einstellung der Temperatur, da die Volumveränderungen des Quecksilbers im Regulator zu langsam erfolgen, und auf diese Weise Temperaturschwankungen von ca. 0·2° eintreten können.

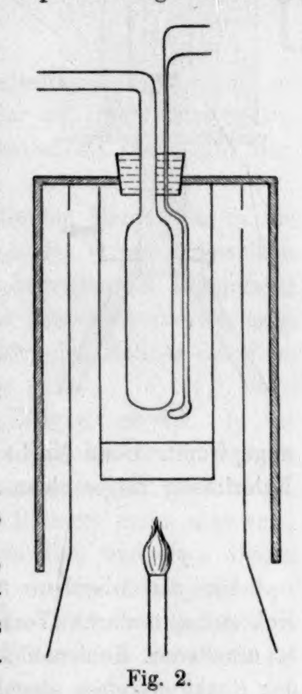


Fig. 2.

Bei dem Arbeiten bei 0° wurde das Gefäss mit reinem Schnee umgeben; bei —79° bediente ich mich eines grossen Dewargefässes, welches mit einer Mischung fester Kohlensäure und 95 %ig. Alkohol gefüllt wurde. Das Durchmischen wurde durch einen Schraubenrührer besorgt, der in einer unten offenen, oben durchlochten Messingröhre sich befand. Durch die Bewegung der Schraube wurde der dicke Brei von unten nach oben gebracht, wodurch eine sehr gute Vermischung gewährleistet ist. Bei —23·5° wurde ein Gemisch von 60 % Wasser und 40 % Alkohol (95 %) mit fester Kohlensäure angewandt. Durch zeitweises Eintragen kleiner Mengen fester Kohlensäure liess sich die Temperatur auf ca. 0·2° konstant halten.

Die Messungen der Adsorptionswärme wurden im Eiskalorimeter von Schuller und Wartha vorgenommen (Fig. 3). Das innere Gefäss desselben war so gross gewählt, dass das ca. 25 ccm fassende Reaktionsgefäss von oben eingeführt werden konnte. Ersteres war zu zwei Drittel mit ausgekochtem, destilliertem Wasser gefüllt. Die Volumverminderung wurde durch die Verschiebung des Quecksilbers in einer genau kalibrierten Kapillarröhre gemessen. Das ganze Kalorimeter war in

einem mit möglichst reinem Schnee gefüllten Kasten auf einem Tischchen aufgestellt, welches mittels einer Schneckenschraube hochgeschraubt werden konnte.

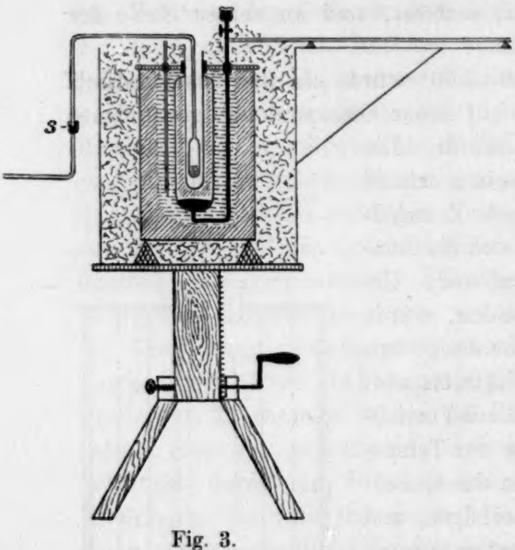


Fig. 3.

Nach der Füllung des Kalorimeters wurde drei Tage gewartet, bis sich ein regelmässiger Gang des Quecksilberfadens eingestellt hatte. Es wurde das Versuchsgefäss mit Kohle neben dem Kalorimeterkasten auf übliche Weise erhitzt und evakuiert, der Heizapparat entfernt, das Gefäss auf 0° abgekühlt und nun durch Drehen am Schliff *s* genau über die Öffnung des Kalorimetergefässes gebracht. Dann wurde das Kalorimeter hochgedreht, bis das ganze Gefäss darin versenkt war, und oben mit Watte zugepfropft. Über Nacht waren alle Störungen ausgeglichen, und das Kalorimeter zeigte einen regelmässigen Gang.

Die Kohle.

Die als Adsorbens verwendete Kohle war aus der Schale von Kokosnüssen durch Verkohlen derselben unter Sand gewonnen. Die so erhaltenen Kohlenstücke wurden zerkleinert, so dass sie bequem in das Reaktionsgefäss eingeführt werden konnten. Das Gewicht der einzelnen Stücke schwankte zwischen 200 und 20 mg, das mittlere Gewicht betrug 77 mg.

Die Kohle wurde nun in einer langen Verbrennungsröhre unter gleichzeitiger Wirkung einer Wasserstrahlpumpe 6 bis 8 Stunden lang auf ca. 550° erhitzt. Von irgend einer chemischen Behandlung der Kohle, etwa Auswaschen mit Säuren usw. wurde Abstand genommen, da die in der Kohle gelöste geringe Menge von Salzen keinen wesentlichen Einfluss auf das Adsorptionsvermögen ausüben dürfte, während die Reinigung selbst eventuelle Veränderungen oder schwer wegzuschaffende Reste in die Kohle hineinbringen kann. Die so dargestellte Kohle wurde in das Reaktionsgefäss gebracht, dasselbe an den Apparat angesetzt und unter gleichzeitiger Erhitzung (siehe oben) zuerst mittels der Wasserstrahlpumpe, dann mittels der Quecksilberpumpe evakuiert.

Das Evakuieren wurde so lange fortgesetzt, bis bei 400° der durch die Mc Leodsche Vorrichtung gemessene Druck 0·001 bis 0·003 mm betrug. Beim Abkühlen der Kohle bis auf 300° war dann der Druck unmessbar klein.

Das spezifische Gewicht der angewendeten Kohle wurde in zwei Versuchen $= 1{\cdot}860 \pm 0{\cdot}002$ gefunden[1]).

Versuchsanordnung.

Nachdem das Versuchsgefäss auf die betreffende Temperatur erwärmt war und durch Kommunizieren mit der auf 0·0001 mm evakuierten Pumpe das vollständige Vakuum in demselben festgestellt war, wurde mit dem Versuch begonnen.

Aus dem Gasbehälter g wurde eine bestimmte Menge Gas in die Bürette übergeführt, dann bei verschlossenem h_1 das Volumen desselben bei Atmosphärendruck und der im Thermostat herrschenden Temperatur bestimmt, dann der Quecksilberbehälter des Quecksilberverschlusses möglichst tief gestellt und nun durch Umdrehen des Hahnes die Verbindung mit dem Versuchsgefäss hergestellt.

Gleichzeitig wurde eine Sekundenuhr in Tätigkeit gesetzt. In bestimmten Zeitintervallen wurde der Stand des Quecksilbers in r_1 und r_2 abgelesen. Bei den ersten eingeführten Gasmengen war nach 15 bis 20 Minuten praktisch keine Veränderung des Druckes mehr nachweisbar. Bei den nächsten musste je nach dem Gas und dem Druck 50 bis 300 Minuten gewartet werden. Dann wurde unter denselben Bedingungen eine neue Menge Gas eingeführt. Zu Anfang jeden Versuches wurde die Temperatur der Luft, des Wassers im Schutzmantel der Gasbürette und der Barometerstand abgelesen.

Die zugeführten Gasmengen waren im allgemeinen so bemessen, dass die erste Messung im Druckbereich von 1 bis 3 mm, die zweite um 1 cm, die dritte zwischen 3 bis 10 cm, die nächsten um 10 bis 15 cm höher erfolgten. Die letzte Messung erfolgte bei ungefähr 1 Atm. Druck. Die ganze Versuchsreihe nahm etwa 10 bis 14 Stunden in Anspruch.

Um die langsame weitere Adsorption zu studieren, wurde in manchen Reihen der Versuch auf weitere 12 Stunden ausgedehnt.

Es stellte sich heraus, dass die Kohle durch erneutes Evakuieren vollkommen vom Gas befreit wird, so dass immer mit derselben Portion Kohle weiter gearbeitet wurde; nur wenn die Kohle durch hineingelangtes Quecksilber verunreinigt war, wurde das Material erneuert.

---

[1]) Methode bei Baerwald, Ann. d. Phys. [4] **23**, 84 (1907).

Die Gase.

Zur Adsorption gelangten vier Gase: Wasserstoff, Stickstoff, Kohlensäure und Ammoniak. Die Wahl wurde so getroffen, weil diese vier Gase grosse Differenzen in den kritischen Daten aufweisen und auch sehr verschieden stark adsorbiert werden.

Die Darstellungsweise war kurz die folgende:

Zur Gewinnung von Wasserstoff wurde zu feinen Spänen aus reinstem Aluminium verdünnte reine Salzsäure, zu der etwas Sublimatlösung zugesetzt war, tropfenweise zugegeben. Liess die Gasentwicklung nach, so wurde das Gemisch schwach erwärmt. Das Gas wurde mit Wasser, dann mit Kaliumpermanganat gewaschen, mit Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet.

Der Stickstoff wurde nach Just[1]) aus Natriumnitrit und Ammoniumnitrat gewonnen. Er wurde durch Wasser, Schwefelsäure, Chlorcalcium, durch eine glühende Kupferspirale, dann wieder durch Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd geleitet.

Die Kohlensäure[2]) wurde durch Zutropfen reiner Schwefelsäure zu Natriumbicarbonat, welches zu einem dicken Brei digeriert war, gewonnen, durch konzentrierte Bicarbonatlösung, dann durch Wasser und schliesslich durch H_2SO_4 und über P_2O_5 in die Vorratsflasche geleitet. Die Vorratsflasche wurde mehrmals mit dem Gas gefüllt, dann wieder mit der Wasserstrahlpumpe ausgepumpt, bis schliesslich die Analyse der durchgeleiteten Kohlensäure durch Adsorption mit Kalilauge kaum 0·01% unabsorbiertes Gas ergab.

Ammoniak wurde durch Erwärmen konzentrierter, wässeriger Ammoniaklösung gewonnen[3]). Das Gas passierte konzentrierte Kalilauge, dann zwei lange Röhren mit festem Ätzkali und eine Röhre mit Ätzkalk, welche auf die Temperatur — 10 bis — 15° abgekühlt wurden. Auf diese Weise wurden die letzten Feuchtigkeitsspuren beseitigt. Die Adsorption des für die Versuche angewendeten Gases mit Wasser ergab einen Betrag von 0·01 bis 0·02% Luft.

Die Berechnung.

Damit etwaiges Nachprüfen der angeführten Zahlen möglich ist, soll hier die angewendete Berechnungsweise kurz erwähnt werden. Das in der Gasbürette befindliche Gasvolumen wurde auf 0° und 76 cm Druck umgerechnet, indem die Temperatur auf 0·1° und der Barometer-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 360 (1901).

[2]) Vgl. Chappuis, Wied. Ann. **62**, 168 (1881).

[3]) Vgl. Davies, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 657 (1908).

druck auf 0·1 mm genau bestimmt wurde. Es wurde auf 0·001 ccm genau gerechnet.

Die so umgerechnete eingeführte Gasmenge wird in den Tabellen mit M bezeichnet. Um die adsorbierte Menge zu finden, muss von dieser Menge die Menge des Gases R abgezogen werden, welche sich aus der bei der Versuchstemperatur befindlichen Gasmenge im Gefäss und dem versenkten Teil der Verbindungsröhre und der bei Zimmertemperatur befindlichen Gasmenge im Verbindungsrohr und im obern Teil der Bürette zusammensetzt. Da das Volumen des Versuchsgefässes V genau bestimmt war, so liess sich unter Abzug des von der Kohle eingenommenen Raums dieses erste Volumen berechnen. Der Druck war der in der Bürette abgelesene Enddruck (korrigiert auf Ausdehnung des Quecksilbers und der Glasskala durch Temperatur). Ebenso wurde der zweite abzuziehende Teil des Gases bestimmt und auf 0° umgerechnet. Der Ausdehnungskoeffizient[1]) wurde für $H_2 = 0{\cdot}00366$, für $N_2 = 0{\cdot}00367$, für $CO_2 = 0{\cdot}00371$ und für $NH_3 = 0{\cdot}00388$[2]) und für 150° $NH_3 = 0{\cdot}00380$[3]) angenommen.

Zur Berechnung der Adsorptionswärme wurden die um den Gang des Kalorimeters korrigierten Quecksilbermengen in Kalorien umgerechnet, wobei 1 kal. $q_{15} = 0{\cdot}01546\,\mathrm{g} = 0{\cdot}0011406$ ccm Quecksilber angenommen wurde[4]).

Dieser Wert wurde noch um die Wärmetönung beim Abkühlen der in das Versuchsgefäss gelangten Gasmengen korrigiert, wobei die spezifischen Wärmen für $N_2 = 0{\cdot}2354$, für $CO_2 = 0{\cdot}2025$[5]), für $NH_3 = 0{\cdot}5084$[6]) angenommen wurden.

Die adsorbierten Gasmengen wurden auf 1 g Kohle berechnet (Spalte a der Tabellen), die Wärmetönungen auf 1 ccm adsorbiertes Gas (Spalte q der Tabellen).

Adsorptionsversuche mit Wasserstoff.

Es wurden drei Versuche mit Wasserstoff, und zwar bei 80°, bei 0° und bei —79° ausgeführt.

In den nachfolgenden Tabellen (Versuche I, II und III) sind die Versuchsresultate wiedergegeben. Die einzelnen Spalten der Tabellen enthalten folgende Angaben:

[1]) Aus Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen.
[2]) A. Jaquerod u. O. Scheuer, Memoires, Genève 1908.
[3]) Perman u. Davies, Proceedings Royal Soc. London, 78, 28 (1907).
[4]) Behn, Ann. d. Phys. [4] 16 (1905).
[5]) Holborn, Ann. d. Phys. [4] 23, 809.
[6]) Winkelmann, Handb. d. Physik III, S. 213.

p = Druck in cm Quecksilber,
m = die in dem betreffenden Versuch hinzugefügte Gasmenge,
M = die totale zugefügte Gasmenge,
R = die nicht adsorbierte Gasmenge,
$A = M - R$ = die totale adsorbierte Gasmenge,
a = die adsorbierte Gasmenge, gerechnet auf 1 g Kohle,
a' = dieselbe Menge, aus der Formel berechnet.

Die nächsten Spalten enthalten das Verhältnis a/p und das Verhältnis $d \lg a / d \lg p$.

Versuch I.

Wasserstoff bei 80°. Kohlenmenge = 35·662 g.

p in cm	m	M	R	$M-R$	a	a'	$\frac{a}{p}$	$\frac{d \lg a}{d \lg p}$
1·00	2·133	2·133	1·906	0·227	0·0064	0·0061	0·00640	
3·53	5·368	7·501	6·728	0·773	0·0217	0·0214	0·00613	0·968
7·39	8·181	15·682	14·092	1·590	0·0446	0·0448	0·00604	0·977
18·31	23·145	38·827	34·510	3·912	0·1097	0·1109	0·00600	0·992
31·08	26·773	65·600	59·261	6·339	0·1778	0·1882	0·00572	0·913
45·40	30·018	95·618	86·566	9·052	0·2538	0·2750	0·00558	1·000
61·15	47·904	143·522	131·349	12·173	0·3413	0·3704	0·00558	0·995
72·73	9·441	152·963	138·658	14·305	0·4011	0·4406	0·00552	0·930

Versuch II.

Wasserstoff bei 0°. Kohlenmenge = 35·699 g.

p in cm	m	M	R	$M-R$	a	a'	$\frac{a}{p}$	$\frac{d \lg a}{d \lg p}$
1·74	5·451	5·451	4·082	1·369	0·03835	0·03882	0·0221	
3·93	7·277	12·728	9·219	3·509	0·09829	0·08764	0·0250	1·155
6·69	8·286	21·014	15·696	5·318	0·1490	0·1492	0·0224	0·782
11·94	16·651	37·665	28·012	9·653	0·2704	0·2663	0·0226	1·029
20·69	26·976	64·641	48·527	16·114	0·4514	0·4614	0·0219	0·932
32·28	35·998	100·639	75·707	24·932	0·6984	0·7198	0·0216	0·981
42·75	32·238	132·877	100·252	32·625	0·9139	0·9533	0·0214	0·958
53·73	33·685	166·562	126·014	40·648	1·1386	1·1981	0·0212	0·961
64·21	31·902	198·464	150·550	47·944	1·3430	1·4319	0·0209	0·928
74·42	31·553	230·017	174·540	55·477	1·5540	1·6597	0·0209	0·986

Versuch III.

Wasserstoff bei −79°. Kohlenmenge = 35·662 g.

p in cm	m	M	R	$M-R$	a	a'	$\frac{a}{p}$	$\frac{d \lg a}{d \lg p}$
0·79	4·376	4·376	2·286	2·090	0·0586	0·0638	0·0742	
1·90	6·402	10·778	5·499	5·279	0·1480	0·1534	0·0779	1·056
6·75	27·705	38·483	19·536	18·947	0·5313	0·5443	0·0787	1·008
14·19	42·574	81·057	41·066	39·991	1·1214	1·147	0·0792	1·006
23·69	54·957	136·014	68·557	67·457	1·892	1·913	0·0799	1·020
34·79	64·049	200·063	100·664	99·399	2·787	2·807	0·0804	1·008
47·18	65·096	265·159	136·509	128·650	3·607	3·810	0·0765	0·847
56·19	49·932	315·091	162·586	152·505	4·276	4·537	0·0760	0·972
72·16	86·731	401·822	208·754	193·068	5·414	5·826	0·0750	0·944

Aus den angeführten Ergebnissen geht ohne weiteres hervor, dass in diesem Temperaturbereich die adsorbierten Mengen bei konstanter Temperatur dem Druck proportional sind. Die geringen Abweichungen fallen in den Bereich der Versuchsfehler, die bei den kleinen Adsorptionswerten des Wasserstoffs entsprechend mehr ins Gewicht fallen. Es ist also das **Henry**sche Adsorptionsgesetz hier gültig: $a_t =$ konst. p_t.

Die Verhältnisse werden besonders übersichtlich, wenn man die erhaltenen Werte graphisch aufträgt und lg p als Abszisse und lg a als Ordinate wählt (Fig. 4). Man erhält drei Gerade, die in gleichem Abstand voneinander mit dem Neigungswinkel 45° zu den Achsen verlaufen. Trägt man nun die einem bestimmten lg p entsprechenden Punkte des lg a als Ordinaten auf und wählt t als Abszissenachse, so erhält man wieder gerade Linien (Fig. 5).

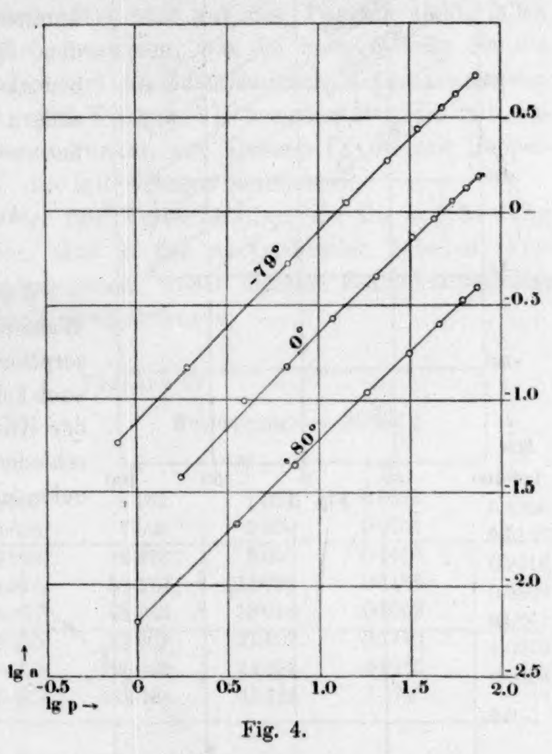


Fig. 4.

Daraus lässt sich der Temperaturkoeffizient berechnen. Derselbe ist $\beta = -0{\cdot}007075$. Es lässt sich also die bei t^0 adsorbierte Menge aus der Gleichung $\lg a_t = \lg a_0 - 0{\cdot}007075\, t$ berechnen; es gilt ferner $a_0 = 0{\cdot}0223\, p$. Nach dieser Formel sind die Werte von a für alle drei Versuchsreihen ausgerechnet worden und in die Spalten a' der Tabellen eingesetzt. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung meistens sehr gut.

Diese Formel lässt sich unbedenklich auf höhere Temperaturen extrapolieren. Extrapoliert man sie jedoch nach tiefern Temperaturen, so findet man z. B., dass bei -185^0 und 76 cm Druck 1 g Kohle 34·52 ccm Wasserstoff adsorbiert. **Dewar** fand, dass die bei dieser Temperatur adsorbierte Wasserstoffmenge ca. 72·60 ccm beträgt, also

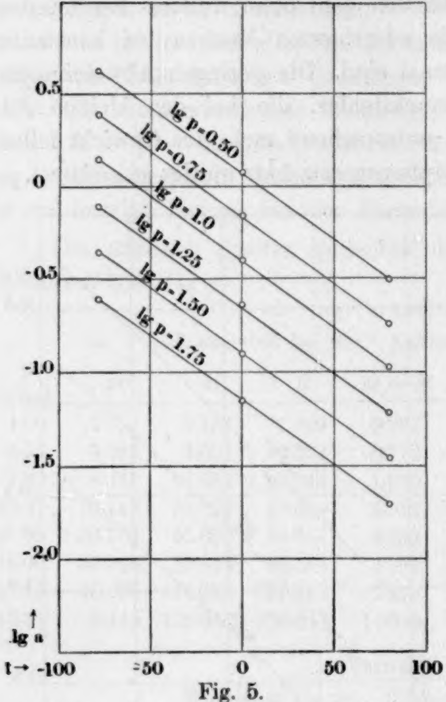


Fig. 5.

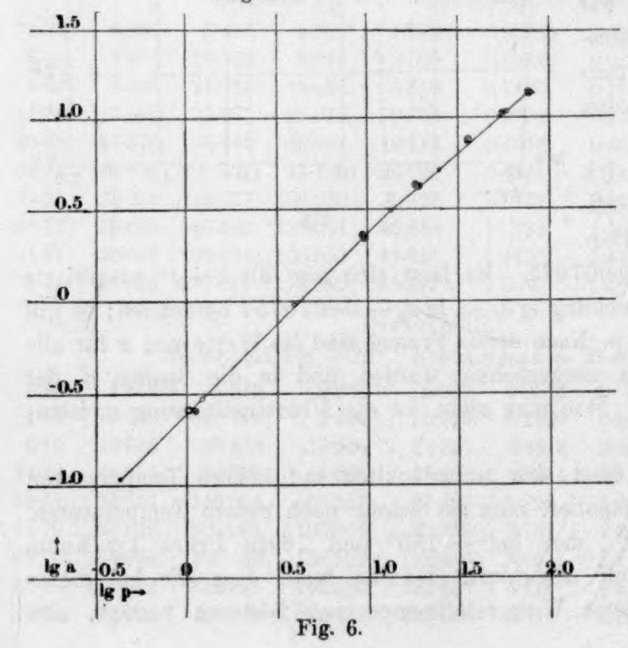


Fig. 6.

das Doppelte von dem ausgerechneten Werte. Dieses Ansteigen des Temperaturkoeffizienten der Adsorption in der Nähe der kritischen Temperatur werden wir bei allen weiter unten untersuchten Gasen wiederfinden. Es ist natürlich ferner zu bedenken, dass Dewar mit einem andern Kohlepräparat gearbeitet hat.

Adsorptionsversuche mit Stickstoff.

Während die Versuche mit Wasserstoff eine geringe Adsorption des Gases aufwiesen und auch keine Veränderung im Laufe der Adsorptionskurven bei verschiedenen Temperaturen wahrnehmen liessen, gestalteten sich die Resultate beim Stickstoff gemäss seiner grössern Adsorbierbarkeit bei weitem komplizierter. Es wurde deshalb dieses Gas eingehender untersucht und auch die Adsorptionswärmen ebenso wie die Adsorptionsisothermen in den Versuchen IX und X gemessen.

Das nächste Diagramm (Fig. 6) gibt die bei den

Versuchen VII, IX und X gefundenen Adsorptionskurven bei 0° wieder. Der Versuch VII wurde am 23. Januar mit 35·662 g Kohle im grossen, über 160 ccm fassenden Versuchsgefäss ausgeführt, wobei das Gefäss mit tauendem Schnee umgeben war. Versuche IX und X wurden am 20., resp. 22. März mit einer neuen Portion Kohle im kleinen, 25 ccm fassenden Gefäss, welches in das innere Gefäss des Eiskalorimeters tauchte, ausgeführt. Wie man aus den Punkten sieht, fallen die drei Kurven vorzüglich zusammen, was die beste Gewähr für die Genauigkeit der Messungen und die Zuverlässigkeit der angewendeten Versuchsmethode leistet. Auf Versuch VII beziehen sich die mit einfachen Kreisen angegebenen Punkte, auf Versuch IX die mit Doppelkreisen, auf Versuch X die mit Kreuzen markierten.

Die Versuchsdaten der fünf Versuchsreihen, die alle mit 35·662 g Kohle ausgeführt wurden, sind in den nachstehenden Tabellen (Versuche IV bis VIII) wiedergegeben, wobei dieselbe Bezeichnungsweise wie oben beim Wasserstoff gewählt wurde.

Versuch IV.

Stickstoff bei 151·5°.			Kohlenmenge = 35·662 g.			
p	m	M	R	$M-R$	a	$\frac{1}{n}$
1·89	4·502	4·502	3·187	1·324	0·0371	0·8935
4·18	5·194	9·696	7·006	2·690	0·0754	0·9123
8·34	9·332	19·028	13·978	5·050	0·1416	0·9516
19·44	24·846	43·874	32·576	11·298	0·3168	0·9602
31·61	27·103	70·977	52·959	18·018	0·5052	0·9541
49·42	39·433	110·410	82·807	27·603	0·7740	1·0270
63·30	30·483	140·893	105·962	34·931	0·9795	0·8152
77·07	30·074	170·967	129·184	41·783	1·172	

Versuch V.

Stickstoff bei 80°.			Kohlenmenge = 35·662 g.			
p	m	M	R	$M-R$	a	$\frac{1}{n}$
1·14	3·797	3·797	2·186	1·611	0·0452	1·106
2·66	5·439	9·236	5·121	4·115	0·1154	1·0677
9·18	23·891	33·127	17·684	15·443	0·4330	0·9494
19·89	37·356	70·483	38·314	32·169	0·9021	0·9415
29·72	33·730	104·213	57·229	46·984	1·3170	0·9168
47·09	58·385	162·598	91·022	71·576	2·007	0·8857
62·27	49·791	212·389	120·657	91·732	2·572	0·9978
77·01	49·144	261·533	148·124	113·409	3·180	

Die letzte Spalte der Tabellen, welche mit $\frac{1}{n}$ bezeichnet ist, gibt

Versuch VI.

Stickstoff bei 30°. Kohlenmenge = 35·662 g.

p	m	M	R	$M-R$	a	$\frac{1}{n}$
0·86	4·786	4·786	1·856	2·930	0·082	
2·03	7·726	12·512	4·402	8·110	0·227	1·1855
6·45	28·779	41·291	13·982	27·309	0·766	1·052
14·46	51·324	92·615	31·350	61·265	1·718	1·0006
23·96	57·906	150·521	51·958	98·563	2·764	0·9416
34·76	62·985	213·506	75·305	138·201	3·875	0·9084
45·54	71·921	285·427	98·573	176·854	4·959	0·913
65·00	92·517	377·944	140·931	237·013	6·646	0·823
75·23	52·317	430·261	163·157	267·104	7·490	0·8173

Versuch VII.

Stickstoff bei 0°. Kohlenmenge = 35·662 g.

p	m	M	R	$M-R$	a	$\frac{1}{n}$
0·43	4·981	4·981	1·014	3·967	0·111	
1·21	8·508	13·489	2·852	10·637	0·298	0·9546
3·93	30·977	44·466	9·263	35·203	0·987	1·0166
12·98	94·639	139·105	30·600	108·505	3·043	0·9424
22·94	96·202	235·307	54·086	181·221	5·082	0·9009
34·01	96·183	331·490	80·195	251·295	7·047	0·8298
56·23	168·892	500·382	132·706	367·676	10·310	0·7569
77·46	194·681	695·063	229·579	465·484	13·053	0·7350

Versuch VIII.

Stickstoff bei — 79°. Kohlenmenge = 35·662 g.

p	m	M	R	$M-R$	a	$\frac{1}{n}$
0·15	5·708	5·708	0·439	5·169	0·145	
0·46	27·508	33·216	1·346	31·870	0·894	—
1·25	94·131	127·347	3·657	123·690	3·468	—
6·64	321·524	448·871	19·422	429·449	12·042	0·7453
14·95	310·980	759·851	43·725	714·126	20·025	0·6266
27·14	316·045	1075·896	79·415	996·481	27·942	0·5591
38·84	229·757	1305·653	113·573	1192·080	33·427	0·4997
54·29	222·300	1527·953	158·874	1369·079	38·390	0·4133
74·06	240·433	1768·386	216·761	1551·625	43·509	0·4036

den Tangens des Neigungswinkels zur Abszissenachse im entsprechenden Stück des Isothermendiagramms wieder; es ist also

$$\frac{1}{n} = \frac{d \lg a}{d \lg p}.$$

Wenn man die für $\lg p$ und $\lg a$ gefundenen Werte in einem Isothermendiagramm aufträgt, so erhält man Kurven, die in Fig. 7 wiedergegeben sind. Wie man aus denselben ersieht, liegen die für 151·5° gefundenen Werte mit Ausnahme des ersten, ziemlich unsichern Wertes

auf einer Geraden. Ebenso tun es die Punkte für die 80°-Isotherme. Jedoch schon bei 30° wird eine Krümmung bemerkbar, die bei dem 0°-Diagramm etwas deutlicher wird und bei — 79° in eine deutlich zur Abszissenachse konkave Linie übergeht. Aus dem Diagramm geht unverkennbar hervor, dass die Kurven für höhere Drucke konvergieren. Dies kommt daher, dass der Neigungswinkel der Kurven zur lg p-Achse mit sinkender Temperatur kleiner wird.

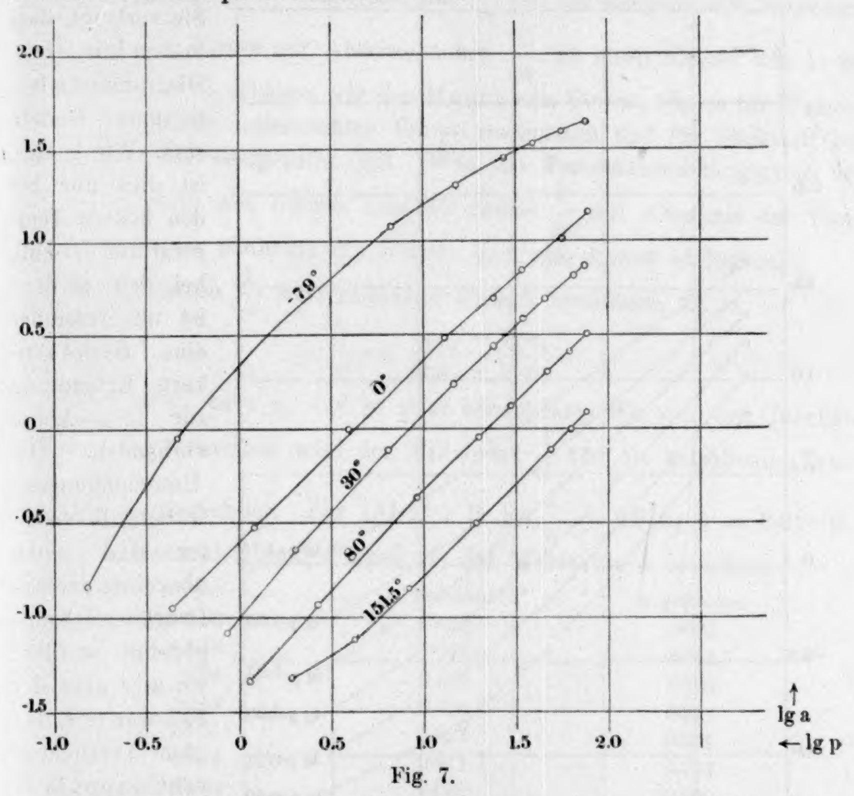


Fig. 7.

Trägt man das Isobarendiagramm auf (Fig. 8), indem man der Isothermenkurve die Werte der lg a für verschiedene lg p entnimmt, so erhält man eine Kurvenschar, die wiederum nicht ganz gerade ist. Die einzelnen Linien entsprechen lg p = 0·5; 0·75; 1·00; 1·25; 1·50; 1·75.

Aus den obigen Kurven sieht man schon, dass die erhaltenen Resultate nicht durch eine so einfache Beziehung zusammengefasst werden können, wie es bei dem Wasserstoff der Fall war. Aber auch die Beziehung, die in weitem Umfange die Adsorption bei konstanter

Temperatur darzustellen erlaubt, erweist sich nicht als durchaus gültig. Bekanntlich lautet die häufig angewandte Adsorptionsisotherme:

$$a = \alpha \cdot p^{\frac{1}{n}}, \tag{1}$$

wo α und $\frac{1}{n}$ Konstanten sind, und a und p die oben angegebene Bedeutung haben [1]). Sie verlangt, dass in dem $\lg a - \lg p$-Diagramm die Isothermen Gerade sind. Wie gesagt, ist dies nur bei den höhern Temperaturen der Fall, bei den niedern ist unverkennbar eine flach-konkave Krümmung zur $\lg p$-Achse vorhanden. Die Untersuchungen früherer Beobachter sind selten über einen grossen Druckbereich ausgedehnt worden; wo dies aber der Fall war (z. B. bei den Versuchen von Chappuis an der Kohlensäure), ist diese Krümmung gleichfalls unzweideutig vorhanden.

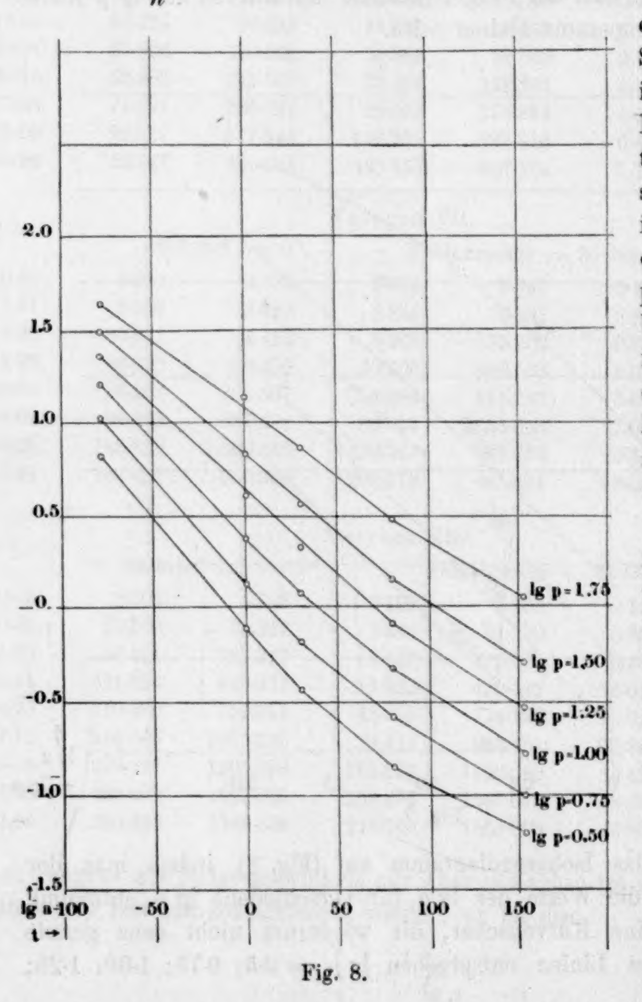


Fig. 8.

Es ist aber kaum zweckmässig, jetzt schon etwa auf Grund einer Formel mit drei und mehr Konstanten diese Krümmung mathematisch wiederzugeben, sondern man wird sich vorläufig mit der erwähnten

[1]) Freundlich, Kapillarchemie S. 94.

Adsorptionsisotherme begnügen, die immer noch auch bei den gekrümmten Kurven in weiten Druckbereichen zur Darstellung ausreicht.

Aus dem logarithmischen Isothermendiagramm lassen sich die Konstanten a und $\frac{1}{n}$ sehr leicht berechnen; denn a ist die bei dem Druck 1 von 1 g Kohle adsorbierte Gasmenge, deren Logarithmus dem Ordinatenwerte für $\lg p = 0$ entspricht, und $\frac{1}{n}$ ist der Tangens des Neigungswinkels der Kurve zur Abszissenachse. $\frac{1}{n}$ ist meist kleiner wie 1; ist es gleich 1, so erhalten wir das Henrysche Gesetz, wie es für Wasserstoff im ganzen untersuchten Temperaturbereich und für Stickstoff bei der höchsten Temperatur gilt. Was die Temperaturabhängigkeit betrifft, so stellt sich heraus, dass die Grösse $\frac{1}{n}$ mit Abnahme der Temperatur immer abnimmt, die Kurven sich also immer abflachen.

Die Grösse $\frac{1}{n}$ lässt sich sehr einfach berechnen, da ja

$$\frac{1}{n} = \frac{\lg a_2 - \lg a_1}{\lg p_2 - \lg p_1},$$

wo a_2 und a_1, bzw. p_2 und p_1 zwei benachbarte Werte in den Tabellen sind. Aus denselben wird der Mittelwert $\frac{1}{n}$ für die betreffende Temperatur ausgerechnet. Für 151·5° z. B. ist $\frac{1}{n} = 0{\cdot}976$; $a = 0{\cdot}01798$. Daraus lassen sich nach Formel (1) die Werte für a berechnen:

p	a berechnet	a gefunden
1·89	0·034	0·037
4·18	0·073	0·075
8·34	0·143	0·142
19·44	0·326	0·317
31·61	0·523	0·505
49·42	0·811	0·774
63·30	1·030	0·980
77·07	1·248	1·228

Für die 80°-Isotherme ist, wenn man von den zwei ersten unsichern Werten absieht, $\frac{1}{n} = 0{\cdot}9234$; $a = 0{\cdot}05687$. Daraus berechnet sich:

p	a berechnet	a gefunden
9·18	0·440	0·433
19·89	0·900	0·902
29·72	1·304	1·317
47·09	1·993	2·007
62·27	2·581	2·572
77·01	3·141	3·180

Die Übereinstimmung ist sehr befriedigend.

Da die Isobaren sich auch durch ziemlich gerade verlaufende Linien darstellen lassen (beim Kohlendioxyd sind dieselben ganz gerade), die fächerförmig auseinander strahlen, so lässt sich nach Freundlich eine allgemeine Gleichung aufstellen, die die Abhängigkeit der adsorbierten Menge von Temperatur und Druck ausdrückt[1]). Dieselbe lautet:

$$\lg a_t = \lg a_0 - (\zeta - \xi \lg p)\, t. \tag{2}$$

Hier bedeutet t die Temperatur, p den Druck, a_t und a_0 sind die bei den betreffenden Temperaturen von 1 g Kohle adsorbierten Gasmengen, und ζ und ξ sind Konstanten, welche mit den vorhin angegebenen Konstanten α und $\frac{1}{n}$ der Isotherme folgendermassen zusammenhängen:

$$\zeta = -\frac{d \lg \alpha}{dt} \quad \text{und:} \quad \xi = \frac{d\frac{1}{n}}{dt}.$$

Die nach dieser Gleichung für die Adsorption von Kohlendioxyd ausgerechneten Mengen sollen weiter unten folgen.

Die Wärmetönungen bei der Adsorption von Stickstoff.

Die Grösse der Adsorptionswärme von Stickstoff durch Kohle ist nur von Dewar[2]) gemessen worden, welcher die totale Adsorptionswärme für 155 ccm Stickstoff, welcher bei $-185°$ von Kokosnusskohle adsorbiert wurde, $= 25{\cdot}5$ kal. fand. Es lässt sich jedoch diese Zahl keineswegs für thermodynamische Betrachtungen anwenden, und deswegen war es angebracht, die differentiale Wärmetönung in denselben Druckgebieten zu messen, in denen auch die p- und a-Werte gemessen wurden.

Mit der oben beschriebenen Einrichtung war der Versuch leicht auszuführen. Es war nur das Bedenken vorhanden, dass der Temperaturausgleich sich sehr langsam vollziehen würde. Dies ist jedoch nicht der Fall. Der Ausgleich der Wärme vollzieht sich grösstenteils in ungefähr 10 Minuten nach der Adsorption. Dann wird der Gang des Kalorimeters sehr langsam, entsprechend dem langsamen Gang der Adsorption. Wie in der Abhandlung über Adsorptionsgeschwindigkeit ausgeführt werden wird, vollzieht sich die Adsorption bei kleinen Drucken in 20 bis 40 Minuten, und dementsprechend zeigt nach 30 bis 60 Minuten das Kalorimeter einen Gang, der seinem Gang beim Wärmegleichgewicht fast entspricht.

---

[1]) Loc. cit. S. 103.

[2]) Ann. Chim. Phys. [8] **3**, 9 (1904).

Bei höhern Drucken erfolgt die Adsorption bedeutend langsamer, indem, besonders beim Stickstoff, selbst nach 90 bis 100 Minuten noch kein Gleichgewicht erreicht ist. Dementsprechend bewegt sich das Kalorimeter ebenfalls. Da aber die adsorbierten Mengen sehr klein sind, so macht es keinen Unterschied in dem Werte der Wärmetönung, ob man den Versuch nach 80 oder nach 120 Minuten abbricht, da ja die adsorbierte Menge entsprechend verändert wird.

Es seien z. B. die Daten aus dem Versuch X, Zeile 5 (entsprechend $p = 51{\cdot}76$) genommen.

Von 80 bis 100 Minuten wurden (nach dem Protokoll) 0·07 ccm adsorbiert, was einer Wärmetönung von 0·0150 kal. entspricht. Der Gang des Kalorimeters (korrigiert auf seinen natürlichen Gang) war 0·08 cm = 0·0177 kal. Der totale Fehler bei frühzeitigem Abbrechen des Versuches würde also 0·0027 kal. oder 0.04 % ausmachen, d. h. vollkommen in den Bereich der Versuchsfehler fallen.

In den nachfolgenden Tabellen sind die Versuche IX und X angeführt, wobei zu den oben genannten Spalten noch die Spalte Q — die Wärmetönung in g-Kalorien, W — die davon abzuziehende Wärmemenge, die mit dem Gase ins Kalorimeter gelangt und schliesslich q, die pro ccm adsorbiertes Gas entwickelte Wärmemenge in 15°-Kalorien bedeutet.

Versuch IX.

Stickstoff bei 0° im Kalorimeter. Kohlenmenge = 10·6124 g.

p	m	M	R	$M-R$	a	$\frac{1}{n}$	Q	W	q
1·02	3·566	3·566	0·819	2·747	0·259	0·9764	1·042	0·016	0·373
9·08	27·553	31·119	7·332	23·787	2·241	0·9381	4·523	0·126	0·205
17·73	27·872	58·991	14·442	44·549	4·198	0·8360	3·902	0·130	0·182
34·35	46·289	105·280	27·847	77·433	7·297	0·7518	7·139	0·189	0·211
53·12	45·030	150·310	42·834	107·476	10·127	0·7458	6·274	0·181	0·203
74·74	48·567	198·877	60·229	138·648	13·065		6·828	0·195	0·213

Versuch X.

Stickstoff bei 0° im Kalorimeter. Kohlenmenge = 10·6124 g.

p	m	M	R	$M-R$	a	$\frac{1}{n}$	Q	W	q
1·11	3·627	3·627	0·897	2·730	0·257	1·008	0·798	0·016	0·286
9·25	26·949	30·576	7·463	23·113	2·178	0·9601	4·678	0·122	0·223
18·06	27·932	58·508	14·560	43·948	4·141	0·8687	4·634	0·130	0·216
34·10	45·067	103·575	27·406	76·169	7·177	0·7845	7·006	0·215	0·211
51·76	43·908	147·483	41·608	105·875	9·977	0·7198	6·651	0·199	0·217
75·04	51·479	198·962	60·645	138·317	13·034		7·050	0·226	0·210

Die erhaltenen Wärmemengen lassen erkennen, dass bei der ersten adsorbierten Menge ein bei weitem grösserer Wärmeeffekt auftritt. Sieht man von diesem Werte ab, so geben die andern Werte des Ver-

suches IX den Mittelwert 0·203 Kal. pro 1 ccm, die des Versuches X 0·215 Kal. Es ist kein besonderer Gang in Betrag dieser Wärmetönungen mit dem Druck wahrnehmbar.

Die aus diesen Versuchen erhaltenen Daten genügen vollkommen, um die Adsorptionswärme unter Anwendung der Clapeyron-Clausiusschen Ableitung thermodynamisch zu berechnen, wie es Freundlich getan hat. Die von ihm abgeleitete Formel[1]) lautet:

$$q = \frac{nRT^2}{22{\cdot}400 \lg e} \cdot (\zeta - \xi \lg p), \qquad (3)$$

wo q die Adsorptionswärme in Kalorien für 1 ccm Gas, R die Gaskonstante, welche, da wir in Kalorien rechnen, $= 1{\cdot}99$ ist, T die absolute Temperatur, 22·400 die Zahl der ccm in einem Mol, e die Basis der natürlichen Logarithmen bedeutet. Die Gleichung gilt nur für die sogen. „isosterische" Adsorptionswärme, d. h. für den Fall, dass sich die Drucke verhältnismässig viel, die adsorbierten Mengen dagegen wenig ändern. Dann gleicht die Adsorptionswärme einer Verdampfungswärme und erlaubt die Anwendung der Clapeyron-Clausiusschen Gleichung.

Wenn wir die Rechnung für den mittlern Druckbereich zwischen $p = 17{\cdot}73$ und $34{\cdot}35$ (Versuch IX) machen, so erhalten wir für $\frac{1}{n}$ den Wert 0·8360; für p wird der Mittelwert 26·04 eingesetzt.

Aus dem Versuch VI findet man die entsprechenden Werte für 30° (zwischen $p = 14{\cdot}46$ und $34{\cdot}76$) $\frac{1}{n} = 0{\cdot}925$.

Daraus lässt sich $\xi = \frac{0{\cdot}925 - 0{\cdot}836}{30} = 0{\cdot}00297$ berechnen. Die Werte α, aus den entsprechenden Versuchen dem Diagramm entnommen, sind für $0^0 = -0{\cdot}59$, für $30^0 = -1{\cdot}00$, daraus $\zeta = 0{\cdot}01367$.

Setzt man diese Werte in die Gleichung ein, so erhält man für q den Wert 0·173 kal., während der Mittelwert aus dem Versuch $q = 0{\cdot}203$ kal. gefunden wurde. In Anbetracht der kleinen Wärmemengen ist diese Übereinstimmung als vollkommen befriedigend zu bezeichnen.

Adsorptionsversuche mit Kohlendioxyd und die dabei beobachtete Wärmeentwicklung.

Während die beiden vorhergehenden Gase in einem Temperaturgebiete untersucht wurden, welches bedeutend über ihrer kritischen Temperatur liegt, fällt die kritische Temperatur dieses Gases (ca. 31°) gerade in die Mitte der untersuchten Temperaturen.

[1]) loc. cit. S. 108.

Auch lässt sich die Adsorption ziemlich genau messen, da die adsorbierten Mengen bedeutend grösser als bei den vorhin untersuchten Gasen sind. Es betragen z. B. die bei 10 cm Druck und 0° die adsorbierten Mengen:

für Wasserstoff	0·2265	1
„ Stickstoff	2·35	10
„ Kohlendioxyd	30·41	132
„ Ammoniak	71	315

Obgleich für dasselbe Gas Messungen von Travers[1]) vorliegen, so beziehen sich dieselben immer nur auf drei Druckwerte bei einer jeden Temperatur, und sind mit einer kleinen Kohlenmenge ausgeführt, was ihre Genauigkeit bedeutend beeinträchtigt. Deswegen wurden ebenso ausgedehnte Messungen über die CO_2-Adsorption, wie mit Stickstoff, ausgeführt.

Die Genauigkeit der Messungen lässt sich durch Vergleich der Versuche XIV und XVII feststellen. Versuch XIV wurde mit 17·7 g Kohle im grossen Gefäss am 21. Oktober ausgeführt, wobei das Gefäss mit tauendem Eis umgeben war. Beim Versuch XVII am 16. März war im kleinen Gefäss eine andere Portion Kohle, und zwar 10·61 g, und als Thermostat diente das mit Wasser gefüllte Kalorimetergefäss. Es sind für die entsprechenden p-Werte die in beiden Versuchen gefundenen a-Werte wiedergegeben, wobei die a-Werte des Versuches XIV aus der Isothermenkurve abgelesen sind.

p	Versuch XIV	Versuch XVII
0·22	2·59	2·29
1·87	12·22	11·31
5·51	22·44	22·56
12·21	33·73	33·42
22·93	44·36	43·90
33·77	51·17	50·85
47·13	57·28	56·94
60·55	61·66	61·64
73·09	65·16	65·11

Die Übereinstimmung ist als sehr befriedigend zu bezeichnen.

Die folgenden Tabellen geben die Resultate der Versuche wieder. Dieselben wurden alle mit derselben Kohle, und zwar mit 17·6958 g ausgeführt. Die Bezeichnungsweise ist dieselbe wie oben bei dem Stickstoff.

[1]) Proceed. Royal Soc. London 78, 9 (1907).

Versuch XI.

Kohlendioxyd bei 151·5°. Kohlenmenge = 17·6958 g.

p	m	M	R	$M-R$	a	$\frac{1}{n}$
1·61	5·420	5·420	2·836	2·584	0·1460	
3·66	7·728	13·148	6·461	6·687	0·3779	1·16
6·81	11·614	24·762	12·019	12·743	0·7201	1·08
10·48	13·102	37·864	18·495	19·369	1·0946	0·918
15·45	17·793	55·657	27·250	28·407	1·6053	0·986
22·27	30·388	86·045	46·036	40·009	2·2609	0·936
31·94	45·537	131·582	75·770	55·812	3·1540	0·923
44·75	49·947	181·529	106·323	75·206	4·2499	0·885
52·52	45·669	227·198	124·980	102·218	5·7764	—
62·91	58·415	285·613	168·943	116·670	6·5931	0·733
74·77	34·363	319·976	187·951	132·025	7·4608	0·717

Versuch XII.

Kohlendioxyd bei 80°. Kohlenmenge = 17·6958 g.

p	m	M	R	$M-R$	a	$\frac{1}{n}$
0·43	5·817	5·817	0·862	4·955	0·2800	
1·25	10·097	15·914	2·488	13·426	0·7586	0·934
2·66	16·647	32·561	5·333	27·228	1·5387	0·942
5·44	31·158	63·719	10·906	52·813	2·9845	0·926
12·09	63·869	127·588	24·243	103·345	5·8401	0·841
23·04	87·482	215·070	46·228	168·842	9·5414	0·761
35·64	87·756	302·826	71·517	231·309	13·0714	0·722
52·03	93·555	396·381	94·436	301·945	17·0631	0·704
66·92	85·801	482·182	134·333	347·849	19·6572	0·563
73·99	36·045	518·227	148·465	369·762	20·8955	0·608

Versuch XIII.

Kohlendioxyd bei 30°. Kohlenmenge = 17·6958 g.

p	m	M	R	$M-R$	a	$\frac{1}{n}$
0·13	9·268	9·268	0·294	8·974	0·507	
0·53	24·196	33·464	1·199	32·265	1·823	0·911
1·47	40·922	74·386	3·325	71·061	4·016	0·774
5·07	118·267	192·653	11·462	181·191	10·293	0·756
13·85	187·605	380·258	31·340	348·918	19·718	0·652
28·33	194·882	575·140	64·095	511·045	28·869	0·546
39·89	118·008	693·148	90·223	602·925	34·072	0·456
49·81	94·381	787·529	112·646	674·883	38·138	0·508
62·18	86·498	874·027	140·621	733·406	41·445	0·375
75·86	92·682	966·709	171·559	795·150	44·934	0·406

Trägt man die Isothermenwerte in einem Koordinatensystem auf, wobei, wie früher, $\lg a$ als Ordinate und $\lg p$ als Abszisse gewählt wird, so erhält man Fig. 9. Wie man sieht, verläuft die Isotherme für 151·5° fast gerade. Die letzten drei Werte liegen in der Ordinatenachse verschoben, was wohl auf falscher Ablesung des betreffenden m-Wertes in der Massbürette beruht.

Versuch XIV.

Kohlendioxyd bei 0°. Kohlenmenge = 17·6958 g.

p	m	M	R	$M-R$	a	$\frac{1}{n}$
0·05	15·149	15·149	0·123	15·026	0·8491	
0·32	46·772	61·921	0·692	61·229	3·4601	0·678
1·09	91·299	153·220	2·701	150·519	8·5059	0·734
2·54	121·125	274·345	6·286	268·059	15·148	0·682
8·30	237·819	512·164	20·540	491·624	27·782	0·434
17·35	236·791	748·955	42·937	706·018	39·898	0·491
31·59	218·273	967·228	78·181	889·047	50·241	0·385
45·72	151·656	1118·884	113·448	1005·436	56·818	0·333
58·91	113·174	1232·058	146·040	1086·018	61·372	0·313
70·32	84·051	1316·109	174·214	1141·895	64·529	0·273
75·51	36·464	1352·573	187·243	1165·330	65·854	0·351

Versuch XV.

Kohlendioxyd bei — 76·5°. Kohlenmenge = 17·6958 g.

p	m	M	R	$M-R$	a	$\frac{1}{n}$
0·00	39·837	39·837	0	39·837	2·2512	
0·03	231·200	271·037	0·098	270·039	15·2601	—
0·18	464·018	735·055	0·588	734·467	41·505	0·558
4·13	813·368	1548·423	13·506	1534·917	86·739	0·235
16·86	348·990	1897·413	55·137	1842·276	104·108	0·130
48·31	234·377	2131·790	158·228	1973·562	111·527	0·0654
69·10	113·651	2245·441	226·299	2019·142	114·103	0·0637

Die Isotherme für 80° erscheint deutlich gekrümmt, und diese Krümmung wird bei absteigender Temperatur immer bemerkbarer. Man muss aber nicht vergessen, dass bei der logarithmischen Aufzeichnung die linken Seiten der Kurven, welche niedrigen Drucken entsprechen, auseinander gezogen werden, und dass für das grösste Druckgebiet, etwa von 10 cm Druck an, die Linien genügend genau verlaufen, so dass man die oben angegebenen Formeln ohne Bedenken auf sie anwenden kann.

Bemerkenswert ist die Adsorptionsisotherme für — 76·5°. Während bei der Adsorption von 2·25 ccm pro 1 g Kohle noch kein messbarer Druck zustande kommt, und derselbe selbst bei 15 ccm bloss 0·03 cm beträgt, flacht sich dann die Kurve bei etwa 4 cm Druck noch ab, und die jetzt adsorbierten Mengen werden sehr klein. Dadurch wird eine starke Krümmung der Kurve bedingt.

Trägt man in der oben beschriebenen Weise die Isobaren auf, so erhält man Fig. 10. Die aufgetragenen Kurven entsprechen, von unten anfangend, den Drucken: $\lg p = 0$; 0·25; 0·50; 0·75; 1·00; 1·25; 1·50; 1·75.

Wie man aus der Figur ersieht, verlaufen die Linien im Tem-

peraturbereich von 0 bis 151·5° praktisch gerade und strahlen fächerförmig auseinander. Diese Lage der Isobaren berechtigt uns zur Anwendung der oben angeführten Gleichung bei Berechnung von ζ und ξ. Für — 76·5° ist die Isobare deutlich verschoben, doch der fächerförmige Verlauf der Geraden bleibt genau bestehen.

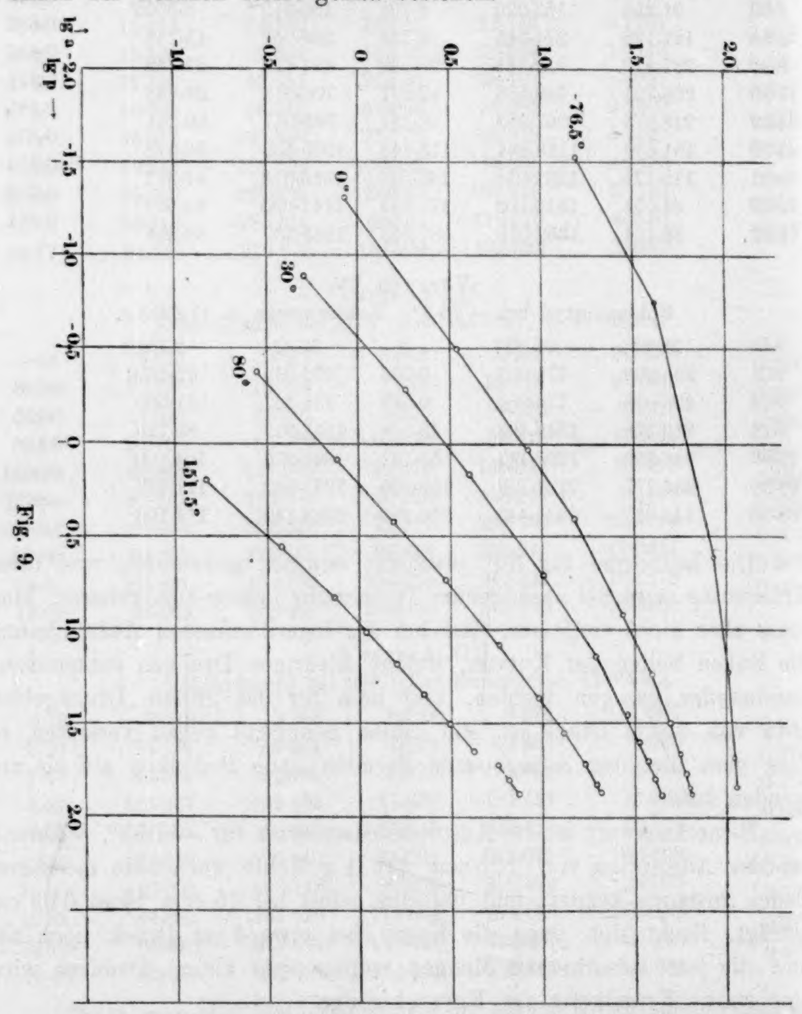


Fig. 9.

Nimmt man aus den Tabellen XI—XIV die Mittelwerte für $\frac{1}{n}$, indem man die unsichern Werte für Drucke unter 5 cm nicht in Rechnung zieht, so berechnen sich für die Temperaturen von 0 bis 151·5° die Konstanten: $\zeta = 0{\cdot}01337$ und $\xi = 0{\cdot}0038$. Setzt man diese Werte

in die obige Formel ein, so erhält man folgende Werte für a bei verschiedenen Temperaturen und Drucken:

t	a beob.	a ber.	a beob.	a ber.
	p = 3·162 cm		p = 5·623 cm	
0°	16·94	15·74	22·80	—
30	7·13	—	10·94	11·02
80	1·81	1·90	3·24	3·28
151·5	0·32	0·29	0·60	0·58
	p = 10 cm		p = 17·78 cm	
0°	30·41	—	40·18	—
30	15·85	15·70	22·39	22·13
80	4·96	5·21	7·82	8·20
151·5	1·06	1·08	1·82	1·99
	p = 31·62 cm		p = 56·23 cm	
0°	50·12	—	60·26	63·33
30	30·13	29·51	39·81	—
80	11·86	12·19	17·86	18·37
151·5	3·13	3·45	6·05	6·07

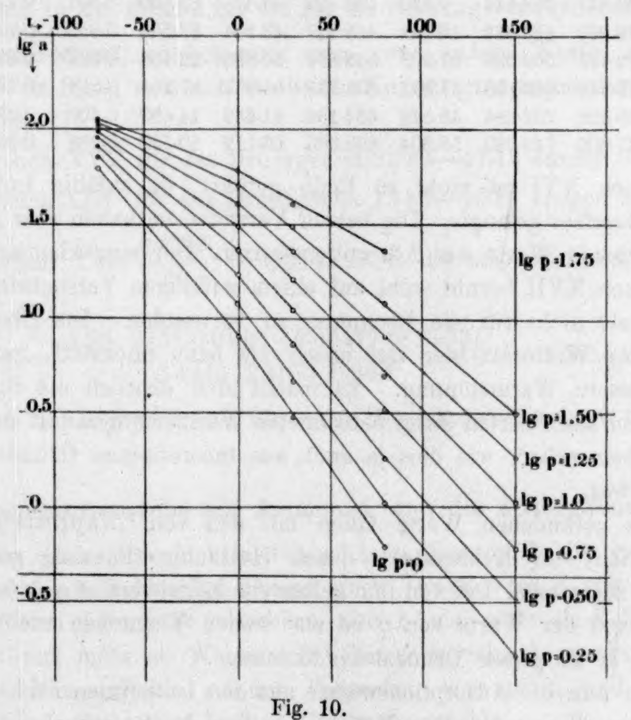


Fig. 10.

Eine bessere Übereinstimmung könnte man in einem so grossen Druck- und Temperaturgebiet kaum erwarten.

Die Messungen der Adsorptionswärme wurden in der oben beschriebenen Weise zweimal ausgeführt. Die Resultate sind in den nachfolgenden Tabellen (Versuch XVI und XVII) wiedergegeben.

Versuch XVI.

Kohlendioxyd bei 0° im Kalorimeter. Kohlenmenge = 10·6124 g.

p	m	M	R	$M-R$	a	Q	W	q	$\frac{1}{n}$
0·24	25·220	25·220	0·193	25·027	2·358	8·868	0·173	0·3474	
1·77	96·000	121·220	1·421	119·799	11·289	31·459	0·694	0·3246	0·784
8·59	187·417	308·637	6·895	301·742	28·433	57·287	1·466	0·3068	0·585
18·94	141·295	449·932	15·193	434·739	40·965	40·859	1·059	0·2992	0·462
33·53	118·386	568·318	27·064	541·254	51·002	31·947	0·859	0·2919	0·384
45·26	69·153	637·471	36·547	600·924	56·625	16·761	0·493	0·2726	0·348

Versuch XVII.

Kohlendioxyd bei 0° im Kalorimeter. Kohlenmenge = 10·6124 g.

p	m	M	R	$M-R$	a	Q	W	q	$\frac{1}{n}$
0·22	24·436	24·436	0·177	24·259	2·286	8·535	0·168	0·3449	
1·87	97·191	121·627	1·600	120·027	11·310	31·747	0·702	0·3242	0·747
5·51	121·970	243·597	4·220	239·377	22·556	37·356	0·907	0·3054	0·639
12·21	120·847	364·444	9·820	354·624	33·416	35·450	0·907	0·2997	0·495
22·93	119·925	484·369	18·442	465·927	43·904	33·588	0·882	0·2939	0·432
33·77	82·467	566·836	27·203	539·633	50·850	22·103	0·587	0·2919	0·380
47·13	75·349	642·185	37·951	604·234	56·937	17·714	0·513	(0·2663)	0·339
60·55	60·499	702·684	48·548	654·136	61·639	14·699	0·400	0·2865	0·317
73·09	47·205	749·889	58·904	690·985	65·112	10·752	0·298	0·2837	0·292

Versuch XVI ist nicht zu Ende geführt, da zufällig Luft in das Versuchsgefäss gelangte. Die beiden Versuche enthalten sehr gut übereinstimmende Werte der Adsorptionswärme. Der eingeklammerte Wert in Versuch XVII beruht wohl auf einem zufälligen Versuchsfehler und ist deshalb nicht für die Rechnung zu verwenden. Die Übereinstimmung der Werte ist hier viel besser als beim Stickstoff, gemäss der viel grössern Wärmetönung. Es macht sich deutlich ein Sinken der pro 1 ccm adsorbierten Gases berechneten Wärmemengen mit steigendem Druck bemerkbar, wie dies ja auch aus theoretischen Gründen zu erwarten war.

Die gefundenen Werte fallen mit den von Chappuis[1]) für die Adsorption von Kohlensäure durch Holzkohle (Fusains) gefundenen Werten zusammen. Der von ihm gefundene Mittelwert ist $q = 0{\cdot}3162$ kal. Das Sinken der Werte von q ist aus seinen Versuchen nicht ersichtlich, da er zu grosse Druckabstände mass.

Um nun die Adsorptionswärme aus den Isothermen nach der oben für Stickstoff angewandten Methode zu berechnen, entnehmen wir die Daten den Versuchen XIII und XVII.

[1]) Wied. Ann. **19**, 27 (1883).

In dem mittlern Kurvengebiet berechnet sich für 30° zwischen den Drucken 13·85 und 49·81 cm $\frac{1}{n} = 0{\cdot}503$; für 0° zwischen den Drucken 22·93 und 47·13 cm $\frac{1}{n} = 0{\cdot}360$. Der mittlere Druck ist $p = 35{\cdot}03$ zu setzen.

$$\xi = \frac{0{\cdot}503 - 0{\cdot}360}{30} = 0{\cdot}00477.$$

Für die Berechnung ζ lassen sich die Werte $\lg \alpha$ direkt aus den Kurven (Fig. 9) entnehmen.

$$\lg \alpha \text{ für } 0^0 = 0{\cdot}902,$$

$$\lg \alpha \text{ für } 30^0 = 0{\cdot}476,$$

hieraus:

$$\zeta = -\frac{d \lg \alpha}{30} = 0{\cdot}0142.$$

Wenn man die Werte für α durch Einsetzen der betreffenden $\frac{1}{n}$-Werte in die Formel für die zur Berechnung verwendeten Kurvenstücke ausrechnet, so bekommt man zwar andere Werte, aber denselben Wert für ζ, weil sich die beiden Kurven ganz regelmässig biegen, und zwar:

aus Versuch XVII für das Druckgebiet 22·93—47·13 ausger. = 1·1539,
aus Versuch XIII für das Druckgebiet 13·85—49·81 ausger. = 0·7274.

Hieraus $\zeta = \frac{0{\cdot}4265}{30} = 0{\cdot}0142$, d. h. die obige Zahl. Daraus berechnet sich:

$$q = \frac{1{\cdot}99 \,.\, 273^2 (0{\cdot}0142 - 0{\cdot}00477 \lg 35{\cdot}03)}{0{\cdot}4343 \,.\, 22400 \,.\, 0{\cdot}360} = 0{\cdot}2894 \text{ kal.},$$

während der direkte Versuch für diesen Bereich den Mittelwert 0·2908 kal. gibt.

Adsorptionsversuche mit Ammoniak und die Adsorptionswärme.

Von allen untersuchten Gasen zeigt Ammoniak die grösste Adsorption durch Kohle. Bei 0° und 10 cm Druck werden von 1 g Kohle etwa 71 ccm Ammoniak adsorbiert, also 2·3 mal mehr als Kohlendioxyd und 315 mal mehr als Wasserstoff. Dementsprechend wurde eine viel kleinere Menge Kohle zu den Versuchen verwendet, und sämtliche Versuche in demselben kleinen Gefäss ausgeführt.

Die Resultate sind in den nachfolgenden Tabellen (Versuche XVIII bis XXIV) wiedergegeben.

Versuch XVIII.

Ammoniak bei 151·5°. Kohlenmenge = 8·301 g.

p	m	M	R	$M-R$	a	$\frac{1}{n}$
0·28	2·661	2·661	0·205	2·456	0·2959	
1·66	7·029	9·690	1·216	8·474	1·021	0·6962
6·48	13·461	23·151	5·752	17·399	2·096	0·5278
17·62	22·791	45·942	12·921	33·021	3·978	0·6407
28·60	20·490	66·432	20·985	45·447	5·475	0·6592
43·27	25·159	91·591	31·790	59·801	7·204	0·6624
57·68	24·400	115·991	42·447	73·544	8·860	0·7204
72·18	23·961	139·952	53·087	86·865	10·464	0·7423

Versuch XIX.

Ammoniak bei 80°. Kohlenmenge = 8·301 g.

p	m	M	R	$M-R$	a	$\frac{1}{n}$
0·06	5·865	5·865	0·046	5·819	0·701	
2·78	27·686	33·551	2·150	31·401	3·783	—
7·62	28·124	61·675	5·892	55·783	6·720	0·5699
17·72	50·587	112·262	13·701	98·561	11·753	0·6625
27·96	49·251	161·513	21·608	139·905	16·854	0·7904
43·12	71·322	232·835	33·349	199·486	24·032	0·8183
58·23	70·208	303·043	44·989	258·054	31·087	0·8581
76·29	76·996	380·039	59·700	320·339	38·590	0·7998

Versuch XX.

Ammoniak bei 30°. Kohlenmenge = 4·2349 g.

p	m	M	R	$M-R$	a	$\frac{1}{n}$
0·12	11·191	11·191	0·100	11·091	2·619	
2·05	27·111	38·302	1·711	36·591	8·640	0·4206
6·20	50·787	89·089	5·177	83·912	19·814	0·7501
15·13	94·763	183·852	12·637	171·215	40·429	0·7994
26·91	92·773	276·625	22·465	254·160	60·015	0·6859
40·82	83·426	360·051	34·108	325·943	76·965	0·5970
67·90	110·223	470·274	56·813	413·461	97·632	0·4669
78·54	34·668	504·942	66·778	438·164	103·465	0·4003

Versuch XXI.

Ammoniak bei 0° im Kalorimeter. Kohlenmenge = 3·7651 g.

p	m	M	R	$M-R$	a	Q	W	q	$\frac{1}{n}$
0·26	21·094	21·094	0·222	20·872	5·544	10·597	0·147	0·5007	
2·91	96·512	117·606	2·477	115·129	30·578	37·955	0·688	0·3954	0·7070
7·75	118·591	236·197	6·591	229·606	60·983	43·542	0·847	0·3730	0·6577
24·56	190·490	426·687	21·009	405·678	107·748	65·268	1·336	0·3631	0·5335
46·60	88·620	515·307	39·828	475·479	126·287	27·535	0·569	0·3863	0·2478
76·45	63·203	578·510	68·678	509·832	135·411	14·920	0·336	0·4245	0·1405

Bei 0° wurden zwei Versuche zugleich mit der Wärmemessung im Kalorimeter ausgeführt. In der Fig. 11 sind für die Temperatur

Versuch XXII.

Ammoniak bei 0° im Kalorimeter. Kohlenmenge = 3·7651 g.

p	m	M	R	$M-R$	a	Q	W	q	$\frac{1}{n}$
0·29	20·605	20·605	0·247	20·358	5·407	10·398	0·152	0·5033	
2·88	95·382	115·987	2·444	113·543	30·157	36·226	0·701	0·3812	0·7486
7·87	118·182	234·169	6·783	227·386	60·394	41·857	0·875	0·3600	0·6908
16·10	119·472	353·641	13·692	339·949	90·290	40·239	0·879	0·3497	0·5618
31·92	109·217	462·858	27·145	435·713	115·725	34·474	0·764	0·3520	0·3626
49·00	57·124	519·982	41·651	478·331	127·045	16·273	0·366	0·3740	0·2176
63·64	32·877	552·859	54·413	498·446	132·387	7·959	0·191	0·386	0·1585
74·67	22·211	575·070	63·499	511·571	135·873	5·232	0·128	0·389	0·1616

Versuch XXIII.

Ammoniak bei — 23·5°. Kohlenmenge = 4·2349 g.

p	m	M	R	$M-R$	a	$\frac{1}{n}$
0·03	23·302	23·302	0·027	23·275	5·496	
0·29	49·685	72·987	0·261	72·726	17·173	0·502
1·63	118·815	191·802	1·374	190·428	44·966	0·558
11·22	323·532	515·334	10·119	505·215	119·296	0·506
77·02	202·679	718·013	77·092	640·921	151·341	0·1235

Versuch XXIV.

Ammoniak bei — 23·5°. Kohlenmenge = 2·0953 g.

p	m	M	R	$M-R$	a	$\frac{1}{n}$
0·25	17·706	17·706	0·230	17·476	8·341	
2·66	116·693	134·399	2·423	131·976	62·988	0·855
38·91	209·997	344·396	35·755	308·641	147·304	0·317
53·60	23·123	367·519	49·435	318·084	151·810	0·093
79·06	36·466	403·985	73·888	330·097	157·544	0·096

0° die Werte dem Versuche XXII entnommen. Für die Temperatur — 23·5° sind die Werte des Versuches XXIII mit Kreisen, die des Versuches XXIV mit geschwärzten Kreisen angegeben. Diese Reihe wurde wiederholt, weil das plötzliche enorme Ansteigen des Druckes (in der letzten Zeile der Versuchsreihe XXIII) mich auf die Vermutung führte, dass in dem Gasentwicklungsapparat, aus welchem die für diesen Versuch erforderliche Gasmenge entnommen wurde, etwas Luft eindiffundiert war, und das plötzliche Ansteigen des Druckes darauf zurückzuführen sei. Jedoch wiederholte sich dieselbe Beziehung, als ich beim nächsten Versuch — diesmal mit einer kleinern Menge Kohle — in das Gebiet der mittlern Drucke gelangte. Es scheint tatsächlich eine plötzliche Biegung in der Kurve bei einem über 12 cm liegenden Druck zu bestehen; unter diesem Druck erfolgt die Adsorption sehr stark, darüber hinaus aber nimmt sie ganz geringe Werte an. Dieses macht sich

durch plötzliches Abflachen der Kurve gegenüber der Abszissenachse bemerkbar. Dasselbe Bild finden wir auch bei 0° wieder. Hier tritt dies deutlich bei dem Kurvenstück zutage, welches zwischen 1·2 und 1·5 der Abszissenachse liegt und den Drucken 16·10 bis 31·92 entspricht. Für die 30°-Kurve ist eine geringere Abflachung in dem Druckbereich 40·80 – 67·90 cm wahrzunehmen, während die Kurven für 80 und 151·5° fast vollkommen gerade verlaufen.

Auffallend ist, dass der Wert $\frac{1}{n}$ für die 80°-Kurve grösser ist,

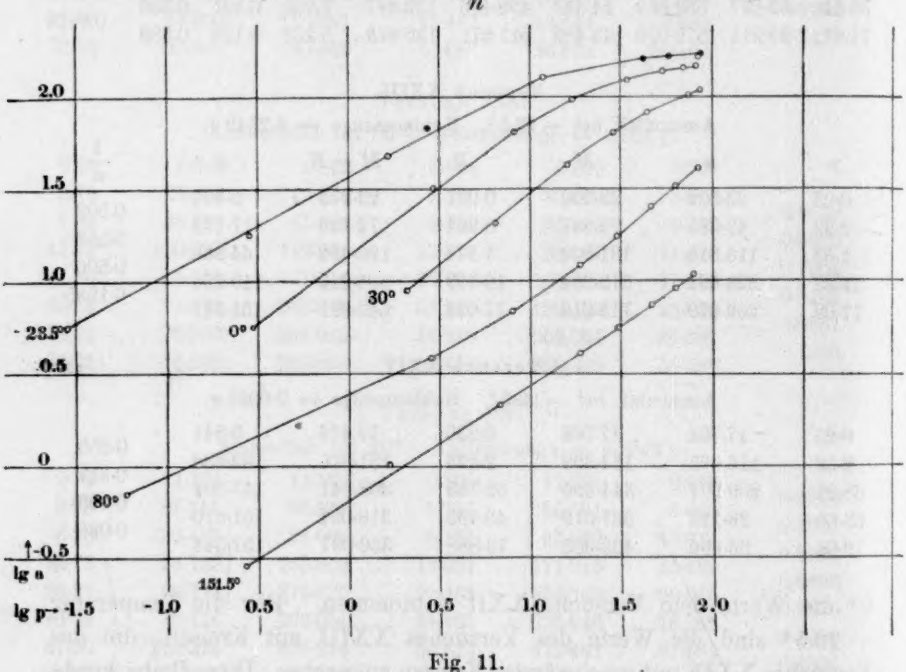


Fig. 11.

als für die 151·5°-Kurve; da dieses dem sonst allgemein beobachteten regelmässigen Ansteigen des $\frac{1}{n}$ mit der Temperatur widerspricht so dürfte einer der beiden Versuche durch Fehler entstellt sein.

Was die Wärmeentwicklung bei der Adsorption des Ammoniaks anbetrifft, so stimmen die aus beiden Versuchen XXI und XXII ermittelten q-Werte sehr gut überein.

Ganz bemerkenswert ist der erste q-Wert der beiden Versuchsreihen, für die Druckwerte 0—0·29 cm, der bedeutend höher als die nächsten Werte liegt. Hier haben wir dieselbe Erscheinung, wie oben bei der CO_2- und N-Adsorption. Betrachten wir die weitern Zahlen,

so macht sich ein deutliches Sinken der q-Werte in beiden Versuchen bis zum Druck 31·9 cm bemerkbar. Dieses Sinken steht im vollen Einklang mit den thermodynamischen Forderungen, wie es ja auch in der Formel (3) zum Ausdruck kommt. Von dem Drucke 31·9 cm aufwärts findet aber eine regelmässige Zunahme der q-Werte statt, welche zwar in beiden Versuchen verschieden stark zutage tritt, aber ganz unverkennbar ist. Im nächsten Kapitel soll für diese Erscheinung im Zusammenhang mit der Biegung der Isothermen eine Erklärung vorgeschlagen werden.

Es ist sehr bezeichnend, dass die von mir ermittelten Adsorptionswärmen mit den von Chappuis[1]) für NH_3 gefundenen sehr gut zusammenfallen, wie das aus der folgenden Tabelle zu sehen ist.

Chappuis-Versuch III.			Titoff-Versuch XXII.		
Anfangsdruck	Enddruck	q	Anfangsdruck	Enddruck	q
0	1·02	0·4910	0	0·29	0·5033
1·02	3·02	0·3989	0·29	2·88	0·3812
3·02	6·80	0·3586	2·88	7·87	0·3600
6·80	12·25	0·3701	7·87	16·10	0·3497
12·25	22·25	0·3630	16·10	31·92	0·352
22·25	43·55	0·3488	31·92	49·00	0·374
43·55	63·75	0·3298	49·00	63·64	0·386

Dabei muss man bedenken, dass Chappuis mit Kohle aus Pfaffenhutholz arbeitete, welche eine ganz verschiedene Konsistenz von der von mir benutzten Kokosnusskohle hat. Die Adsorptionswerte a, auf 1 g Kohle berechnet, sind bei Chappuis um etwa 30 bis 50% grösser als die von mir gefundenen.

Versucht man, aus den gefundenen Adsorptionswerten auf dem oben angeführten Weg die Adsorptionswärme zu berechnen, so stösst man auf die Schwierigkeit, dass die Isothermen nicht geradlinig verlaufen. Wir müssen also die Berechnung für das mittlere Druckgebiet durchführen, wo diese Krümmung nicht so ausgesprochen ist. Die betreffenden α-Werte sind Mittelwerte, welche man erhält, wenn man die Grössen $\frac{1}{n}$, p und a in die Formel (1) einsetzt.

Nehmen wir für 0° das Druckgebiet $p = 7{\cdot}87$ bis 31·92 cm (Versuch XXII). Dafür ist der Mittelwert $\frac{1}{n} = 0{\cdot}3897$; $\lg \alpha = 1{\cdot}4479$; $p = 19{\cdot}9$ cm.

[1]) Wied. Ann. **19**, 29 (1883).

Für 30° nehmen wir das entsprechende Druckgebiet aus Versuch XX: $p = 15{\cdot}23$ bis $26{\cdot}91$ cm. Dafür ist $\frac{1}{n} = 0{\cdot}6859$; $\lg \alpha = 0{\cdot}7974$. Daraus berechnet sich:

$$\zeta = -\frac{d \lg \alpha}{dt} = \frac{1{\cdot}4479 - 0{\cdot}7974}{30} = 0{\cdot}02168,$$

$$\xi = \frac{d\frac{1}{n}}{dt} = \frac{0{\cdot}6859 - 0{\cdot}3897}{30} = 0{\cdot}00987.$$

Setzt man diese Werte in die Gleichung (3) ein, so erhält man

$$q = \frac{1{\cdot}99 \,.\, 273^2\,(0{\cdot}02168 - 0{\cdot}00987 \lg 19{\cdot}9)}{22{\cdot}400 \,.\, \lg e \,.\, 0{\cdot}3897} = 0{\cdot}3466 \text{ kal.}$$

Da eine gewisse Willkürlichkeit darin besteht, welche Stücke der Isothermen zur Berechnung benutzt werden, so wurde eine Berechnung durchgeführt, bei der ein grösseres Kurvenstück der 30°-Isotherme, und zwar von $p = 6{\cdot}20$ bis $40{\cdot}82$ cm, berücksichtigt wurde. Dann ergibt sich der Wert $\zeta = 0{\cdot}022523$, und $\xi = 0{\cdot}01015$. Es berechnet sich dann:

$$q = 0{\cdot}3654 \text{ kal.}$$

Der im direkten Versuch ermittelte Wert, der sich auf dasselbe Druckgebiet bezieht, liegt gerade in der Mitte: $q = 0{\cdot}3539$ kal., also 2% höher als der kleinere berechnete Wert und 3% niedriger als der höhere berechnete.

Theoretische Betrachtungen.

Obgleich die Untersuchung sich nur auf vier Gase erstreckt, so erlauben die erhaltenen Resultate dennoch, einige allgemeine Schlüsse zu ziehen.

Erstens scheint mit ziemlicher Sicherheit festgestellt zu sein, dass die gewählte Darstellungsweise, wie sie in den beiden angewendeten Formeln (1) und (2) zum Ausdruck gekommen war, die Verhältnisse bei der Adsorption genügend genau wiedergibt. Es waren diese die Isothermenformel:

$$a_t = \alpha p_t^{\frac{1}{n}}$$

und die allgemeine Formel:

$$a_t = a_0 \,.\, e^{-(\zeta - \xi \lg p)t}.$$

Eine Vereinfachung der Formeln trat im Falle des Wasserstoffs auf, wo $\frac{1}{n} = 1$ war, und dementsprechend die allgemeine Formel den Ausdruck $a_t = \alpha \,.\, p e^{-\beta t}$ erhielt.

Bei den übrigen untersuchten Gasen war $\frac{1}{n} < 1$, und zwar war diese Grösse desto kleiner, je näher das Gas seinem Verflüssigungspunkte war. Doch gilt diese Formel nur, wenn wir nicht zu nahe an den Verflüssigungspunkt des betreffenden Gases gelangen. Es wurde schon bei der Betrachtung der Kohlendioxydadsorption darauf hingewiesen, dass die Isotherme für — 76·5° nur für kleine Drucke gerade verläuft, dann sich aber krümmt und gegen die Abszissenachse abflacht. Dieses bedeutet, dass bei Vergrösserung des Drucks nur noch sehr wenig Gas adsorbiert wird. Dieselbe Biegung finden wir in noch grösserm Masse bei den Isothermen der Ammoniakadsorption wieder, wie das ja oben ausgeführt wurde. Wenn wir bedenken, dass mit Ausnahme der Temperatur 151·5° wir uns unter der kritischen Temperatur des Ammoniaks (131°) befinden, so mag die Annahme nicht befremdend erscheinen, dass bei der starken Kompression des adsorbierten Gases eine Verflüssigung desselben eingetreten ist, und dadurch die adsorbierende Schicht der Kohle derart verändert ist, dass die weitere Adsorption stark beeinträchtigt wird.

Ein kleiner Vergleich der vorliegenden Daten genügt, um diese Annahme zu stützen. Im Versuch XXIII war beim Druck 11·22 cm, bei dem die Biegung der Kurve wahrscheinlich liegt, 119·296 ccm Gas auf 1 g Kohle adsorbiert. Nimmt man der Einfachheit wegen an, dass das Gas sich gleichmässig in dem ganzen Volumen verteilt, so bekommt man durch Multiplikation mit dem spezifischen Gewicht der Kohle 1·860, dass in 1 ccm Kohle fast 222 ccm Gas enthalten sind. Wenn man bedenkt, dass bei — 23·5° der Dampfdruck des flüssigen Ammoniaks nach Regnault 1·57 Atm. beträgt, so wird eine teilweise Verflüssigung des Gases an der Oberfläche der Kohle höchstwahrscheinlich.

Bei 0° erfolgt die Biegung der Kurve auch bei einem Adsorptionswert von etwa 100 ccm Gas auf 1 g Kohle. Hier ist aber die Biegung nicht so stark, da bei dieser Temperatur der Dampfdruck des Ammoniaks bereits 4·19 Atm. beträgt und die Kondensation in entsprechend geringem Masse stattfinden kann. Bemerkenswert genug erscheint es auch, dass die Biegung der Isotherme für — 76·5° der Kohlendioxydadsorption auch bei ungefähr derselben Gaskonzentration erfolgte, nämlich bei 104 bis 111 ccm Gas auf 1 g Kohle. Der Dampfdruck der festen CO_2 ist bei dieser Temperatur 1·14 Atm.[1]).

Auf eine teilweise Verflüssigung des Ammoniaks bei 0° deutet auch die Zunahme der gemessenen Adsorptionswärmen, die von etwa

[1]) Zeleny und Smith, Phys. Zeitschr. 7, 667 (1906).

30 cm Druck anfängt und bei steigendem Druck immer grösser wird. Da die Verdampfungswärme von 1 ccm Ammoniak rund 2·25 kal. beträgt, so würde die Zunahme um ungefähr 0·4 kal., die wir in der Adsorptionswärme beobachten, darauf hinweisen, dass etwa ein Fünftel des nun adsorbierten Ammoniaks verflüssigt wird. Diese Annahme soll durch weitere Experimente geprüft werden.

Es ist leider vorläufig nicht geglückt, eine einfache Beziehung zwischen den $\frac{1}{n}$-Werten, den a-Werten der Gase und ihren kritischen Grössen zu erhalten. Eine solche wird aber sicher zu finden sein, sobald das Versuchsmaterial noch etwas zugenommen hat. Bemerkenswert ist, dass die Grössen a der van der Waalsschen Gleichung in derselben Reihenfolge stehen wie die adsorbierten Mengen; ja, wenn man die Werte von $\lg a$ den a-Werten zuordnet, erhält man annähernd eine Gerade.

Folgende Tabellen geben einen vergleichenden Überblick über die a-Werte der untersuchten Gase.

$p = 10$ cm.

Temperatur	— 79	— 23·5	0	30	80	151·5
H_2	0·791	—	0·227	—	0·0607	—
N_2	15·89	—	2·344	1·178	0·4688	0·1633
CO_2	97·27 [1])	—	30·41	15·89	4·920	1·062
NH_3	—	112·20	69·02	29·24	7·96	2·77

$p = 70·5$ cm.

Temperatur	— 79	— 23·5	0	30	80	151·5
H_2	5·346	—	1·483	—	0·391	—
N_2	42·56	—	13·37	7·096	2·972	1·122
CO_2	115·3 [1])	—	64·57	43·65	20·32	6·194
NH_3	—	155·6	134·6	97·27	36·14	10·26

In diesen Tabellen fallen bei beiden Drucken die a-Werte für Stickstoff bei — 79° und für Kohlendioxyd bei 30° zusammen. Auch sind die mittlern Werte für $\frac{1}{n}$ ziemlich gleich: 0·461 für den Stickstoff und 0·491 für Kohlendioxyd. Wenn wir für beide Gase die Temperatur vom Siedepunkt bei Atmosphärendruck an zählen, so wird die betreffende Temperatur für $N_2 = 117°$, für $CO_2 = 109°$. Doch lässt sich dieser Vergleich auf andere Temperaturen nicht ausdehnen, da die ξ-Werte $\left(\xi = \frac{d\frac{1}{n}}{dt}\right)$ bei beiden Gasen verschieden sind.

[1]) Dieser Wert für CO_2 bezieht sich in beiden Tabellen auf — 76·5°.

Jedenfalls lässt sich zurzeit qualitativ der Schluss ziehen, dass Gase desto mehr von Kohle adsorbiert werden, je leichter sie sich verflüssigen lassen.

Betrachtet man die Werte von $\frac{1}{n}$ für verschiedene Gase bei verschiedenen Temperaturen, so erhält man folgende Tabelle.

Temperatur	— 79	0	30	80	151·5
N_2	0·461	0·847	0·893	0·923	0·967
CO_2	0·086	0·368	0·491	0·700	0·871
NH_3	—	0·300	0·582	0·786	(0·685)

Aus derselben ersieht man die Regelmässigkeit, dass der Wert $\frac{1}{n} = 1$ bei steigender Temperatur anscheinend asymptotisch erreicht wird. Wäre dies nicht der Fall, so hätte man beim Wasserstoff einen Wert grösser als 1 beobachten müssen[1]. Ferner sieht man, dass der Wert $\frac{1}{n} = 1$ von einem Gas bei einer um so niedrigern Temperatur erreicht wird, je tiefer seine kritische liegt. Bei Wasserstoff schon bei -79^0, bei Stickstoff bei $151{\cdot}5^0$, bei Kohlendioxyd und Ammoniak bei noch höhern Temperaturen.

Als ein sehr wesentliches Ergebnis der Arbeit lässt sich die ausgeführte Vorberechnung der Adsorptionswärmen aus dem Temperaturkoeffizienten der Adsorption bezeichnen. Bei allen drei Gasen, bei denen eine solche Rechnung durchgeführt wurde, erwies sie sich in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Es lässt sich also, falls die Isothermen eines Gases bekannt sind, die Adsorptionswärme daraus berechnen. Für Wasserstoff wurde die Messung nicht ausgeführt, da die Wärmetönungen im Kalorimeter wegen der geringen Adsorptionswerte für dieses Gas zu unsichere Werte geben würden. Es lässt sich aus der Formel 3 diese Wärmemenge berechnen, da ja $\zeta = 0{\cdot}007075$, $\xi = 0$ und $\frac{1}{n} = 1$ ist. Daraus berechnet sich $q = 0{\cdot}108$ kal. bei 0^0.

Es fragt sich nun, ob das gesammelte Tatsachenmaterial dazu ausreicht, um uns über den Mechanismus des Adsorptionsvorganges Aufschluss zu geben.

Bekanntlich gibt es zurzeit drei Ansichten über die Adsorption. Die

[1]) Hieraus folgt, dass die oben benutzte Annahme, dass $\frac{1}{n}$ sich praktisch linear mit der Temperatur ändert, nur für Werte von $\frac{1}{n}$ gilt, die dem Wert 1 nicht zu nahe liegen.

erste, welche den Adsorptionsvorgang als lockere chemische Bindung des adsorbierten Stoffes mit dem Adsorbens betrachtet, ist sehr schwer haltbar. Um mit dem Massenwirkungsgesetz nicht in Widerspruch zu gelangen, müssen die Vertreter dieser Ansicht eine solche Menge ad hoc gemachter Annahmen in die Erklärung mit hinein nehmen, dass die Erscheinung nicht nur nicht erklärt, sondern gänzlich verdunkelt wird. Wenn wir aber alle diese Annahmen mit den Vertretern dieser Theorie zusammen machen, so kommen wir zu dem Ergebnis, dass im vorliegenden Falle feste Verbindungen der betreffenden Gase mit Kohle vorliegen müssen. Die Menge derselben kann nicht unbeträchtlich sein, denn in unsern Versuchen adsorbierte 1 g Kohle bei — 23·5° und 1 Atm. Druck ca. 150 ccm Ammoniak, d. h. 0·1144 g und bei — 76·5° ca. 120 ccm Kohlensäure, d. h. 0·236 g. Es würde sich die Verbindung, falls solche existierte, sicher nachweisen und isolieren lassen. Es ist also, wie mir scheint, diese Theorie als vollkommen unbegründet zu verwerfen.

Die beiden andern Ansichten gehen darauf hinaus, die Verdichtung des Gases als einen physikalischen Vorgang aufzufassen, für den neuerdings Mc Bain den Namen „Sorption" vorgeschlagen hat. Die eine der beiden Theorien betrachtet nun den Vorgang als direkten Lösungsvorgang des absorbierten Stoffes im Absorbens, ganz analog der Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten. Es wird von den Vertretern dieser Ansicht von Absorption gesprochen. Die andere Theorie, die der Adsorption, betrachtet den Vorgang als Verdichtung des Gases an der Oberfläche. Nach dieser Theorie wäre das Gas nicht gleichmässig durch die ganze Kohle hindurch verteilt, sondern es wäre eine gewisse Oberflächenschicht vorhanden, in der das verdichtete Gas die maximale Konzentration hat, und daran anschliessende Schichten von abnehmender Konzentration. Die Erklärung einer solchen Verdichtung an der Oberfläche besteht darin, dass durch die Anwesenheit des Gases die Oberflächenspannung des betreffenden festen Körpers vermindert wird. Je ausgesprochener diese Änderung ist, desto mehr Gas wird an der Oberfläche verdichtet. Es kommt also nicht auf die Grösse der Oberfläche allein bei einem festen Körper an, sondern auch auf die Erniedrigung der Oberflächenspannung. Deswegen werden z. B. ganz kleine Kristalle, die eine enorme Oberfläche haben, deren Oberflächenspannung aber sich wahrscheinlich nicht oder nur wenig mit dem Drucke des Gases ändert, keine messbaren Mengen Gases verdichten. In der Grenzflächenschicht kann man sich eine Art Lösung vorstellen, wobei sowohl das adsorbierte Gas im Adsorbens, als auch das Adsorbens im adsorbierten Stoff gelöst ist. Bei der Adsorption von Lösungen an festen Stoffen ist

ein Eindringen des adsorbierten Stoffes in den festen Körper sehr unwahrscheinlich. Nun ist aber der Vorgang der Gasadsorption dem der Flüssigkeitsadsorption vollkommen analog: 1. Er erfolgt eben so schnell. 2. Er hat denselben verhältnismässig geringen Temperaturkoeffizienten. 3. Er lässt sich durch dieselbe Exponentialformel mathematisch ausdrücken. Es ist also gar kein Grund vorhanden, im Fall von Gasadsorption, die gar nicht begründete Annahme von gleichmässiger Verteilung des Gases in dem Innern des festen Stoffes zu machen, also von „einer Lösung" des Gases zu sprechen.

Die Untersuchungen Mc Bains an Wasserstoff bei der Temperatur -190^0 können nur als ein sehr guter Beweis der Adsorptionstheorie dienen. Was aber die Berechnung der „wirklich gelösten" Wasserstoffmenge in Kokosnusskohle betrifft, so scheint mir das von ihm gebrachte Zahlenmaterial für die endgültige Lösung dieser Frage nicht auszureichen. Wenn man aber mit Mc Bain die beiden Vorgänge von Adsorption und Absorption (Lösung) unterscheidet, so ist dieser zweite Anteil nur äusserst gering im Verhältnis zum ersten; ich habe Untersuchungen angestellt, bei denen ich noch längere Zeit das Gas durch die Kohle aufnehmen liess, erhielt aber nur sehr kleine, noch weiter aufgenommene Mengen. Diese Versuche sollen später veröffentlicht werden.

Man darf also wohl von der „Adsorption" als der Haupterscheinung sprechen, und dieser Name sollte deshalb auch künftig für die Verdichtung der Gase in festen Körpern angewandt werden.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Adsorption von Wasserstoff, Stickstoff, Kohlendioxyd und Ammoniak durch Kokosnusskohle in dem Temperaturbereich von -79 bis $151{\cdot}5^0$ gemessen.

2. Durch mehrere Kontrollversuche ist die Reproduzierbarkeit der Adsorption erwiesen worden.

3. Es ergab sich, dass zwischen $+80$ und -80^0 für Wasserstoff der Henrysche Verteilungssatz gilt.

4. Für die drei andern untersuchten Gase gilt bei konstanter Temperatur die Beziehung:

$$a_t = \alpha p_t^{\frac{1}{n}}.$$

5. Die adsorbierte Menge lässt sich in einem grossen Temperatur- und Druckgebiet befriedigend durch die Gleichung:

$$\lg a_t = \lg a_0 - (\zeta - \xi \lg p)\, t$$

ausdrücken, wo ζ und ξ in einer einfachen Beziehung zu den obigen zwei Konstanten α und $\frac{1}{n}$ stehen.

6. Abweichungen von dieser Beziehung treten bei Temperaturen auf, die nahe an dem Verflüssigungspunkt des betreffenden Gases liegen.

7. Es wurden die Adsorptionswärmen des Stickstoffs, Kohlendioxyds und Ammoniaks gemessen.

8. Dieselben Adsorptionswärmen wurden aus dem Verlauf der Isothermen nach der von Freundlich thermodynamisch abgeleiteten Formel:

$$-q = \frac{nRT^2}{\lg e}(\zeta - \xi \lg p)$$

in guter Übereinstimmung mit den gefundenen Werten berechnet.

Die vorliegende Arbeit ist in der Zeit vom Januar 1909 bis Juni 1910 im Physikalischen Institut der Universität Moskau ausgeführt worden.

Ich möchte es nicht unterlassen, meinem Freund, Herrn Privatdozent Dr. Herbert Freundlich in Leipzig, dessen vorzügliches Buch über Kapillarchemie mich zu der Arbeit veranlasst hat, an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die vielseitige Anregung auszusprechen, die ich im mündlichen und schriftlichen Verkehr von ihm empfangen habe.

Über die Farbe von Jodlösungen.

Von

Joel H. Hildebrand[1]).

(Eingegangen am 13. 7. 10.)

Vor einiger Zeit erschien über diesen Gegenstand ein Artikel, der eine von mir in Verbindung mit Herrn B. L. Glascock[2]) ausgeführte Arbeit beschrieb, und worin wir einen entscheidenden Beweis für die Ursache des viel erörterten Farbunterschieds verschiedener Jodlösungen zu geben versuchten. Mittels kryoskopischer Messungen zeigten wir, dass die Ursache der braunen Farbe gewisser Lösungen in der Verbindung des Jods mit dem Lösungsmittel liegt, und dass, falls eine solche Verbindung bei den violetten Lösungen vorliegt, sie wenigstens von ganz anderer Grössenordnung ist. Um die Natur der gebildeten Verbindung festzustellen, wurde das Massenwirkungsgesetz angewendet, indem kolorimetrische Bestimmungen des freien violetten Jods und der braunen Verbindung, die sich beim Zusatz einer bekannten Menge eines „aktiven" Lösungsmittels zu einer violetten Lösung von bekanntem Jodgehalt bildete, ausgeführt wurden. Die erhaltene Gleichgewichtskonstante zeigte, dass die Verbindung aus einem Mol Jod auf ein Mol Lösungsmittel bestand. So kommt z. B. der Verbindung mit Alkohol, die die braune Farbe liefert, wenn Jod in diesem Lösungsmittel aufgelöst wird, die Formel $C_2H_5OH.J_2$ zu. Unsere Messungen hätten sehr ungenau sein müssen, wenn die Konstante irgend eine andere Formel andeuten sollte.

Neuerdings ist in dieser Zeitschrift eine sehr vollständige Arbeit: „Über den Zustand des gelösten Jods", von Percy Waentig[3]) aus dem Beckmannschen Laboratorium erschienen. Eine grosse Anzahl von Absorptionsspektra von Jodlösungen sind gemessen worden, ebenso wie Lösungswärmen in verschiedenen Lösungsmitteln, und die so erhaltenen wertvollen Daten weisen alle auf die Richtigkeit der obigen Schlussfolgerungen hin. Kryoskopische Messungen, ähnlich den unserigen, wurden mit gleichen Resultaten ausgeführt. Er gibt auch eine ziemlich

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 26 (1909).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 513 (1909).

ausführliche Kritik unserer Methode zur Bestimmung der Formel der braunen Verbindung (S. 549). Da sich die Kritik zum grossen Teil auf ein Missverständnis bezüglich des besondern Punktes, den wir zu entscheiden suchten, und eine unrichtige Annahme hinsichtlich eines der Details unserer Methode, das wir mitzuteilen unterliessen, gründet, hielt ich es für gut, einige Worte der Erklärung hierüber zu geben.

Herr Waentig sagt: „Die Verfasser haben nun weiter versucht, die Gleichgewichtskonstante für den Vorgang:

$$n\,.\,\text{Lösungsmittel} + J_2 = J_2\,.\,(\text{Lösungsmittel})_n$$

zu bestimmen, indem sie zu einer Lösung von Jod in einem violett lösenden Mittel allmählich gewogene Mengen eines „aktiven“ Lösungsmittels zugaben, und die Durchlässigkeit dieser Lösungen für blaues Licht, welches von den violetten Lösungen so gut wie vollständig durchgelassen wird, kolorimetrisch mit der Durchlässigkeit einer braunen Vergleichslösung (in welchem Mittel ist nicht angegeben!) verglichen. Aus der Abnahme der Durchlässigkeit glaubten sie unter der Annahme, dass es sich um eine Reaktion handelt, bei der 1 Mol Jod mit 1 Mol Lösungsmittel reagiert, die Menge der gebildeten Additionsverbindung in jedem Fall bestimmen zu können. . .“

„Obgleich zugegeben werden darf, dass die berechneten Konstanten die addierende Kraft der einzelnen Lösungsmittel qualitativ charakterisieren, und daher als eine wertvolle Ergänzung zu den übrigen diesbezüglichen Versuchen betrachtet werden können, so muss doch darauf hingewiesen werden, dass die Annahmen, welche zu ihrer Berechnung führen, zum Teil noch unbewiesen sind. So kann nicht ohne weiteres vorausgesetzt werden, dass die sogenannten violetten, bzw. inaktiven Lösungsmittel ohne Einfluss auf das Gleichgewicht sind, vielmehr ist es nach den hier mitgeteilten Temperaturversuchen nicht unwahrscheinlich, dass auch diese Lösungen in geringem Masse Komplexe enthalten; ebensowenig ist aber wohl erwiesen, dass die braune Standardlösung nur Komplexmoleküle enthält. Endlich muss aber wohl, falls die Messungen exakte Gültigkeit besitzen sollen, angenommen werden, dass die Additionsverbindungen genau die gleiche Farbe besitzen, gleichgültig, welches der Lösungsmittel sich an das Jod addiert. Dies ist aber weder bewiesen, noch wahrscheinlich. Bemerkenswert ist ferner, dass die Konstanten für eine Reaktionsgleichung von Form: $KC = C_1\,.\,C_2$ passen, d. h., dass das Lösungsmittel immer als einfaches Molekül reagieren soll.“

In dieser Kritik scheint Herr Waentig vor allem den primären Zweck unserer kolorimetrischen Messungen missverstanden zu haben.

Es war nicht die „addierende Kraft der einzelnen Lösungsmittel", sondern die grundlegendere Frage nach der Natur der Verbindung, die die braune Farbe hervorruft. Unsere Messungen beruhen nicht auf Annahmen, sondern geben vielmehr die Daten an die Hand, um zwischen verschiedenen möglichen Annahmen zu unterscheiden. Die Tatsache, dass eine Konstante erhalten wird, zeigt, dass die bei ihrer Berechnung gemachte Annahme die richtige ist. Entweder ist die Formel und infolgedessen das ihr entsprechende Gleichgewicht nicht das richtige, oder aber es müssen wenigstens zwei Faktoren auf irgend eine unbekannte und merkwürdige Weise variieren. Wenn unsere Zahlen für C, C_1 und C_2 tatsächlich die Konzentrationen der braunen Verbindung, bzw. der einfachen aktiven Moleküle und des freien Jods darstellen, so lässt die trotz der Messungsschwierigkeiten erzielte ausgezeichnete Konstante keinen Zweifel darüber, dass die braune Verbindung die aufgestellte Formel besitzt.

Nun hat Herr Waentig versucht, es bei allen drei dieser Zahlen als fraglich hinzustellen, dass sie eine Darstellung des richtigen Sachverhalts gäben. In der abgekürzten Form, in der unser Artikel veröffentlicht wurde, haben wir es unterlassen, Einzelheiten über die braune Bezugslösung anzugeben, die in jedem Falle benutzt wurde, um die Menge der braunen Verbindung in der Lösung zu ermitteln. Ihre Herstellung erfolgte, indem zu den violetten Lösungen von bekannter Jodkonzentration mehr als genug von dem gleichen aktiven Lösungsmittel zugegeben wurde, das in dem betreffenden Falle untersucht wurde, um die violette Farbe vollkommen in Braun umzuändern. Die hierzu notwendige Menge liess sich leicht aus unsern Vorversuchen ermitteln. Daher fällt Herrn Waentigs Einwand, wir hätten angenommen, „dass die Additionsverbindungen genau die gleiche Farbe besitzen, gleichgültig, welches der Lösungsmittel sich an das Jod addiert", weg, da wir die Menge der braunen Verbindung in einer teilweise veränderten Lösung durch diejenige in einer vollkommen veränderten Lösung von genau der gleichen Art bestimmten. „Dass die braune Standardlösung nur Komplexmoleküle enthält", kann kaum bezweifelt werden, da schliesslich kein violettes Jod vorhanden war, und elektrolytische Dissociation, wie sie Herr Waentig bei der Erklärung seiner eigenen Resultate in Betracht zieht, muss in Lösungsmitteln wie Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff zu vernachlässigen sein.

Über die Konzentration des violetten Teils, die wir bei der Berechnung des Gleichgewichts benutzen, sagt Herr Waentig: „So kann es nicht ohne weiteres vorausgesetzt werden, dass die sogenannten vio-

letten, bzw. inaktiven Lösungsmittel ohne Einfluss auf das Gleichgewicht sind." Aber warum muss es denn vorausgesetzt werden? Bei so kleinen Konzentrationen ist der Einfluss des Lösungsmittels praktisch konstant, so dass der Typus des Gleichgewichts nicht geändert würde, sondern nur der Wert der Konstante, ein Umstand von nebensächlichem Interesse in diesem Falle. Wir wissen so wenig über den Einfluss des Mediums auf Reaktionen in Lösung, dass der gleiche Einwand z. B. gegen das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz erhoben werden könnte, nur weil wir wenig über die Hydratation von Ionen wissen. Der Einwand hat daher in diesem Falle keine besondere Kraft. Dass die violetten Lösungen auch Komplexe enthalten können, mag ganz richtig sein, aber allen Anzeichen nach in so geringer Menge, dass sie das Gleichgewicht mit einem aktiven Lösungsmittel nicht beeinflussen.

Schliesslich: „Dass das Lösungsmittel immer als einfaches Molekül reagieren soll", ist sicher in den Fällen von Äthylacetat und Nitrobenzol, da wir sie bei der Bestimmung der molekularen Gefrierpunktserniedrigung bei unsern kryoskopischen Messungen in verschiedenen Konzentrationen benutzten. Bezüglich des Alkohols lässt der Fall Zweifel zu, aber bei den benutzten Konzentrationen ist es unwahrscheinlich, dass der Alkohol in erheblichem Masse polymerisiert war. [Vgl. Werte für das Molekulargewicht von Alkohol in Benzol, E. Beckmann[1])].

Da die Annahmen, welche wir bei der Berechnung der Konstanten für diese Gleichgewichte gemacht haben, alle sehr einfach und äusserst wahrscheinlich sind, halten wir noch weiter die Ansicht aufrecht, dass, wie in unserer ursprünglichen Veröffentlichung ausgesprochen wurde, unsere Arbeit beweist, nicht nur, „dass die braune Farbe gewisser Jodlösungen auf einer Verbindung von Jod mit dem Lösungsmittel beruht", sondern dass ausserdem „die gebildete braune Verbindung in allen untersuchten Fällen aus einem Molekül Jod mit einem Molekül Lösungsmittel besteht." Die ausgezeichnete Arbeit von Herrn Waentig bestätigt unsere Schlussfolgerung so gut und bringt so viel weiteres Beweismaterial herbei, dass ich die Empfindung habe, dass keine Untersuchung an Glaubwürdigkeit gewinnt, indem sie die Glaubwürdigkeit der andern herabsetzt.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 715 (1888).

University of Pennsylvania
Philadelphia U. S. A.

Die Viskosität von isodynamischen und Motoisomeren.

Von

Ferdinand Bernard Thole[1]).

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 14. 7. 10.)

Im Jahre 1907 entdeckte Knoevenagel[2]) die Existenz zweier Arten von *o*-Nitrotoluol. Das Bestehen dieser beiden Formen kann durch keine der gewöhnlichen Hypothesen der Stereoisomerie oder der Tautomerie erklärt werden, und der genannte Autor sprach die Vermutung aus, dass dieser Fall wie auch mehrere ähnliche durch Unterschiede in der Rotationsrichtung der Atome im Molekül erklärt werden könne. Diese Erscheinung nannte er Motoisomerie.

Mühlenbein[3]) gibt an, dass die Viskosität von Nitrobenzol sowohl in alkoholischer Lösung wie auch in reinem Zustand sich allmählich änderte, wenn die frisch destillierte Substanz stehen gelassen wurde.

Seine Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

	Ausflusszeit in Sekunden
Frisch destilliert	161·53
Nach 6 Stunden	160·88
„ 12 „	160·55
„ 18 „	160·52

In alkoholischer Lösung.

Volumen, das ein Mol enthält	Viskosität frisch destilliert		Nach 5 Tagen	
1	0·9913	0·9892	0·9984	0·9981
2	0·9963	0·9958	1·0042	0·9976
4	1·0006	0·9979	1·0004	1·0006
8	0·9990	1·0019	1·0003	1·0004

Durch Ausführung eines ähnlichen Versuchs mit Benzol gelangte er zur Ansicht, dass die obigen Ergebnisse ausserhalb der Versuchsfehler lagen.

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 508 (1907).

[3]) Diss. Cöthen 1907.

Mühlenbein gab als mögliche Erklärung an, dass die unbeständige Form die Konfiguration $C_6H_5—N\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.$ besitzt, die langsam in die beständige Form $C_6H_5—N\left\langle\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\right.$ umgewandelt wird. Knoevenagel hingegen klassifiziert die beiden Modifikationen als Motoisomere.

Mühlenbein lenkte auch die Aufmerksamkeit auf die Tatsache, dass Proben von Chinolin, die aus verschiedenen Quellen stammten, sehr verschiedene Viskositäten besitzen.

Die Siedepunkte der verschiedenen Proben werden angeführt und scheinen zu zeigen, dass die benutzten Präparate keineswegs genügend rein waren, um zuverlässige physikalische Konstanten zu liefern. Zum Beispiel kochte die erste Probe zwischen 232 und 240° und die zweite zwischen 232 und 238°.

Der Verfasser hat Mühlenbeins Arbeit über Nitrobenzol und Chinolin wiederholt und auch innerhalb eines Zeitraums die Viskositätsänderung von Acetessigester und von andern tautomeren Stoffen untersucht, welche möglicherweise unter gewöhnlichen Bedingungen als Gleichgewichtsgemisch vorliegen könnten, aber nach der Destillation in der einen oder andern der desmotropen Formen erscheinen würden.

Experimentelles.

Das benutzte Nitrobenzol wurde von Kahlbaum bezogen und auch aus kristallisiertem Benzol dargestellt. Es wurde sehr sorgfältig gereinigt, und die verwendeten Proben kochten konstant bei 210° bei 759 mm.

Die durchschnittliche Ausflusszeit betrug ungefähr 358 Sekunden.

Die Temperatur des Thermostaten wurde auf $25 \pm 0.01°$ gehalten, und die Dichten wurden in einem 10 ccm-Pyknometer gemessen und für die verdrängte Luft korrigiert.

Material			Unmittelbar nach Destillation	Nach 22 Stunden
Aus Benzol	Reihe I	Dichte	1·19867	1·19869
		Viskosität	0·018199	0·018205
„ „	Reihe II	Dichte	1·19869	1·19869
		Viskosität	0·018235	0·018205
„ „	Reihe III	Dichte	1·19874	1·19870
		Viskosität	0·018267	0·018281
„ „	Reihe IV	Dichte	1·19870	1·19870
		Viskosität	0·018205	0·018205
	Mittlere	Viskosität	0·018226	0·018224

Der mittlere Unterschied 0·012 % fällt ganz in die Grenzen der Versuchsfehler.

Das benutzte Chinolin war das reinste Kahlbaumsche und wurde sorgfältig fraktioniert; die benutzte Probe kochte konstant bei 235° (korr.). Es hatte eine Dichte 25°/4° 1·08994 und eine Viskosität 0·033724. Mühlenbein erhielt Dichten zwischen 1·08228 und 1·09351, und Viskositäten zwischen 0·033911 und 0·045405.

Aus den obigen Resultaten geht klar hervor, dass zwischen frisch destilliertem Nitrobenzol und solchem, welches stehen gelassen worden ist, kein Unterschied besteht, wenn man genügend Sorgfalt auf die Reinigung der Substanz und die physikalischen Bestimmungen verwendet.

Die Viskosität von Acetessigester.

Schaum[1]) zeigte, dass die Dichte von frisch destilliertem Acetessigester bei mehrstündigem Stehen langsam zunahm. Er erhielt die folgenden Resultate:

Dichte 20°/4°.

Frisch destilliert	Nach 6 Stunden	Nach 24 Stunden
1·0278	1·0282	1·0282
1·0278	1·0284	1·0284
1·0265	1·0269	1·0270

Es ist ein genaueres Studium dieser Änderung vorgenommen worden, und es sind Kurven gezeichnet worden, die die Änderung der Viskosität und der Dichte mit der Zeit zeigen.

Die zur Feststellung der Viskositäten benutzten Dichten wurden durch Interpolation aus der Dichte-Zeitkurve erhalten.

Der Ester wurde von Kahlbaum bezogen und unter vermindertem Druck fraktioniert. Er kochte bei 137°/240 mm.

Destillation beendet um 6h 25 p. m.

Zeit	Dichte
6h 36 p. m.	1·02094
6 49	1·02119
7 6	1·02123
7 23	1·02125
7 42	1·02128
8 2	1·02128
8 50	1·02128

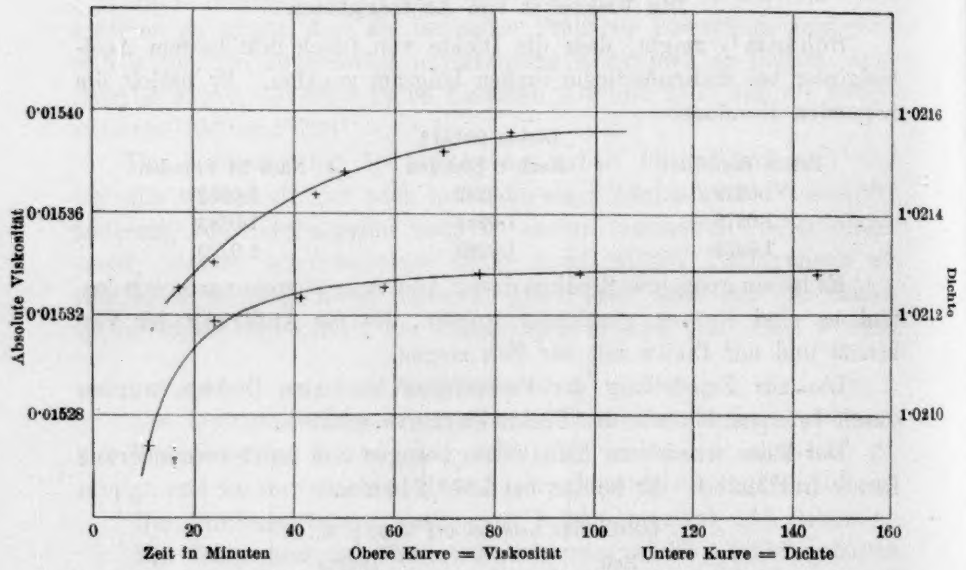
Zeit endend um	Entsprechende Dichte	Viskosität
6h 42 p. m.	1·02112	0·015330
6 49	1·02118	0·015340
7 9	1·02124	0·015367
7 15	1·02125	0·015376
7 35	1·02127	0·015385
7 48	1·02128	0·015393

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1964 (1898).

Es zeigt sich, dass die Viskosität und die Dichte zuerst rasch und dann bei Annäherung an das Gleichgewicht zwischen der Enol- und der Ketoform langsamer zunehmen.

Die niedrige anfängliche Viskosität zeigt, dass der frisch destillierte Ester nur eine geringe Menge der Enolform enthält, da hydroxylhaltige Stoffe durch abnorm hohe Viskositäten charakterisiert sind.

Zu Vergleichszwecken ist die Viskosität des Diäthylderivats dieses Esters untersucht worden. In diesem Falle kann eine Enolkonstitution nicht angenommen werden, und die Viskosität sollte daher konstant bleiben.



Der verwendete Ester war von Kahlbaum bezogen und nochmals destilliert worden. Er kochte bei 210° unter 748 mm, und die innere Reibung änderte sich während 12 Stunden nicht.

Die Viskosität von Äthylmalonat wurde danach untersucht. Es schien möglich, dass dieser Ester ähnlich dem Acetessigester in einer Enolform existieren könnte, obgleich keine bestimmten Anhaltspunkte für eine solche Konstitution bestehen, auch ist die Wahrscheinlichkeit einer derartigen Konstitution nicht so gross wie beim Acetessigester.

Der Ester, der von Kahlbaum stammte und bei 191° unter 751 mm kochte, behielt während 24 Stunden eine konstante Viskosität und besitzt daher wahrscheinlich unter allen gewöhnlichen Bedingungen die Formel $CH_2(COOC_2H_5)_2$.

Physical Chemical Laboratory, East Ham Technical College, London E.

Notiz zur Abhandlung: „Die Absorption von Gasen durch Holzkohle“.

Von

Ida Frances Homfray. D. Sc.

(Eingegangen am 5. 10. 10.)

Durch einen unglücklichen Zufall nicht in den Besitz der Korrekturbogen der Übersetzung meines Manuskripts gelangt, hatte ich keine Gelegenheit, vor der Publikation der Abhandlung[1]) die ausführlichen Literaturnachweise zu daselbst erwähnten Arbeiten einzufügen und gewisse Korrektionen und Zusätze anzubringen. Ich bin daher genötigt, eine Berichtigung zu den im folgenden bezeichneten Seiten nachfolgen zu lassen.

S. 130, 133. Die auf S. 198 erörterte Arbeit von Mc Bain über „Sorption of Hydrogen in Charcoal“ [Sorption von Wasserstoff in Holzkohle] [Phil. Mag. **18**, 916 (1909)] hätte erwähnt werden sollen, ebenso die Abhandlung von Travers: „The Law of Distribution in the Case in which one of the Phases possesses Mechanical Rigidity“ [Das Verteilungsgesetz in dem Falle, in dem eine der Phasen mechanische Starrheit besitzt] [Proc. Roy. Soc. **78**, 9 (1907)], welche die Ergebnisse seiner Messungen über die Absorption von CO_2 und H_2 in Holzkohle enthält, und worin die Folgerungen auf eine logarithmische Formel gegründet sind. Diese beiden Autoren stimmen darin überein, dass sie einen grossen Anteil der Absorption der starren Lösung in der überkalteten flüssigen Phase zuschreiben. Siehe auch Travers [Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 241 (1908)].

S. 133, 143. Trouton und Pool [Proc. Roy. Soc. **77**, 303 (1906)].

S. 134, 197. Speranski [J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**, 90 (1909)].

S. 149, Fig. 4. Die Logarithmen der Konzentrationen auf der Ordinatenachse, unterhalb 0·0 sollten ein Minuszeichen über der Charakteristik haben. Der mit Bezug auf Kohlenoxyd $P = 5$ markierte Punkt, der nicht auf der geraden Linie liegt, rührt von einem Irrtum her und entspricht keinem festgelegten Punkte.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 139 (1910).

S. 150. Die Formel sollte lauten:

$$-\left[\frac{\partial T}{\partial \log C}\right]_P = K.$$

S. 159. $T = 373^0$ anstatt 375^0.

S. 163. $\log g = 0{\cdot}1085 - 0{\cdot}012\ (2 - \log\ (C + 1))$.

S. 164. $P = \left[g \frac{T - a}{T}\right]^{50}$.

S. 172. Kolonne 5 49·1 anstatt 49·4.

S. 177. Kolonne 5 1·90 anstatt 1·00.

S. 182. Die isosterischen Beziehungen für Äthylen $A = 120$. Die Zahlen für $A = 100$ sind aus Versehen wiederholt. Es sollte statt dessen heissen:

5	263·0	311·3	1·193	0·077	0·708
60	316·0	366·5	1·159	0·064	

S. 191. $K = (T_1 - T_{10})$ anstatt $K(T_1 - T_{10})$.

S. 197. $\left[\frac{\partial \log P}{\partial \log C}\right]_T$ anstatt $\left[\frac{\partial \log P}{\partial \log C}\right]_P$.

Zum Schluss möchte ich Sir William Ramsay, auf dessen Anregung diese Arbeit unternommen wurde, für seine hilfreiche und ermutigende Anteilnahme meinen besten Dank aussprechen. Auch Herrn Prof. Porter bin ich für einige wertvolle Ratschläge verpflichtet.

London, University College.

Über Adsorption von Lösungen.

Von

G. C. Schmidt.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 9. 10.)

Inhalt:

1. Einleitung[1]).

Die Tatsache, dass gewisse feste Stoffe, namentlich im porösen und pulverförmigen Zustand, die Eigenschaft besitzen, von den sie umgebenden und mit ihnen in Berührung stehenden Gasen oder Lösungen grössere Mengen an ihrer Oberfläche zu verdichten, ist schon seit sehr langer Zeit bekannt[2]). Nach dem Vorschlage E. du Bois-Reymonds bezeichnet man diesen Vorgang als Adsorption, im Gegensatz zu der Absorption von Gasen in Flüssigkeiten.

In der Tat besteht zwischen beiden Erscheinungen trotz mancher äussern Ähnlichkeit eine fundamentale Verschiedenheit, denn bei den Adsorptionserscheinungen sind es die freien Körperoberflächen, welche die Gase, bzw. die gelösten Körper an sich ziehen, während bei der Lösung von Gasen durch Flüssigkeiten die Vorgänge sich zwischen den Molekülen des Lösungsmittels abspielen. Nach der wohl allgemein verbreiteten Ansicht über das Wesen der Adsorption üben die an der Oberfläche liegenden Moleküle auf die Gas- oder Flüssigkeitsmoleküle gewisse Kräfte aus, welche man als Adhäsionskräfte bezeichnen kann; diese ergeben eine Resultierende nach innen, ziehen daher Moleküle

[1]) Bei der Ausarbeitung dieser Abhandlung habe ich einige Abschnitte der unter meiner Leitung ausgeführten Dissertation von Br. Schultz, Königsberg 1908 benutzt.

[2]) Vgl. die geschichtlichen Notizen bei H. Berthold, Zeitschr. f. physik. Chemie 60, 257 (1907).

von Gasen und Flüssigkeiten an und bilden so eine immer dichter werdende Schicht um sich.

Messende Versuche über die Adsorption sind schon früher angestellt worden, so von Saussure, Chappuis, Kayser, Bunsen u. a. Da die ältere Literatur ausführlich in Ostwalds Lehrbuch der allgemeinen Chemie (I. Aufl. Bd. I, S. 778 f.) und die neuere in der kürzlich erschienenen ersten Lieferung des Bandes II der zweiten Auflage besprochen ist, so gehe ich hier nicht weiter darauf ein. In der vor vier Jahren veröffentlichten Arbeit von H. Freundlich[1]) findet sich eine eingehende Darstellung des gegenwärtigen Umfangs unserer Kenntnisse über diesen Gegenstand. Die Hoffnung, auf Grund der neuern Lösungstheorie von van 't Hoff die Adsorptionserscheinungen zu erklären, hat sich trotz der Arbeiten von Kroeker[2]), Küster[3]), G. C. Schmidt[4]), Appleyard und Walker[5]), Lagergren[6]), Freundlich[7]) u. a. nicht erfüllt. Aus denselben hat sich nur klar ergeben, dass die Adsorption von gelösten Körpern sich scharf unterscheidet von den Vorgängen bei den festen Lösungen. Die Verteilung eines gelösten Körpers zwischen dem adsorbierenden Stoff und der lösenden Flüssigkeit ist nämlich niemals wie bei den festen Lösungen, und wie es das Henrysche Gesetz verlangt, konstant, vielmehr stellt stets ein Exponentialausdruck die Erscheinung dar, aber weswegen dieser Ausdruck gilt, ist bisher noch nicht beantwortet worden. Es ist dies allerdings nicht wunderbar, da unsere Anschauungen über die Adsorption in theoretischer Hinsicht noch sehr unklar sind.

Die bisher vorgeschlagenen Theorien führen die Adsorption entweder auf die Eigenschaften einer unter höherm Druck befindlichen Oberflächenschicht [Lagergren[8]), Parks[9])] oder auf die Vorgänge der Benetzung [Quincke[10]), J. J. Thomson[11]) u. a.] zurück.

Nach der ersten Theorie ist die Fähigkeit des adsorbierenden Stoffs, auf seiner Oberfläche ein Wasserhäutchen zu bilden, das sich infolge

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 385 (1906).
[2]) Diss. Berlin 1892.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 445 (1894) und Lieb. Ann. **283**, 360 (1895).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 86 (1894).
[5]) Journ. of the Chem. Soc. **64**, 1334 (1896).
[6]) Bigh. t. K. Svenska Akad. Hand. **34**, Nr. 4 (1899).
[7]) Loc. cit., siehe auch H. Freundlich und G. Losev, ibid. **59**, 284 (1907).
[8]) Loc. cit.
[9]) Phil. Mag. **4**, 240 (1902); **5**, 511 (1903).
[10]) Wied. Ann. **2**, 145 (1877).
[11]) Thomson und Minckman, Proc. of Cambridge Philos. Soc. **6** (1889).

von Kohäsionskräften in stark komprimiertem Zustand befindet, von massgebendem Einfluss. Die Wärmeentwicklung, die man beim Benetzen fein verteilter unlöslicher Körper beobachtet, würde hiernach im wesentlichen auf die starke Kompression des adsorbierten Wassers zurückzuführen sein. Sind nun im Wasser fremde Stoffe gelöst, so soll entsprechend dem Le Chatelierschen Prinzip ihre Löslichkeit im adsorbierten Wasser grösser oder kleiner sein, als im nicht adsorbierten Wasser; sie soll grösser sein, wenn die Löslichkeit durch Druck zunimmt, und kleiner werden im entgegengesetzten Fall. Es wird also entweder der gelöste Stoff in der benetzenden Wasserhaut sich konzentrieren oder verdünnen, d. h. es wird entweder positive oder negative Adsorption eintreten. Dies ist der wesentliche Inhalt der Lagergrenschen Theorie. Tatsächlich ist es Lagergren gelungen, negative Adsorptionen nachzuweisen, z. B. bei Kochsalz in wässeriger Lösung in Berührung mit Tierkohle. Auch quantitativ konnte in einigen Fällen eine genügende Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung erzielt werden.

Gegen diese Theorie hat W. Ostwald[1]) eine Reihe von Bedenken erhoben. Zunächst unterliegt die Existenz einer komprimierten Flüssigkeitsschicht an der Oberfläche der festen Stoffkörper erheblichen Zweifeln. Sodann hat aber die Veränderung der Löslichkeit fester Stoffe mit dem Drucke mit den hier erörterten Erscheinungen aus folgendem Grunde nichts zu tun. Jene Veränderlichkeit bezieht sich auf das Gleichgewicht zwischen der festen Phase und der gesättigten Lösung, und an dem Zeichen und Betrage der Veränderung ist die Beschaffenheit des erstern ebenso beteiligt wie die der letztern. Hier aber handelt es sich gar nicht um die feste Phase, da die Lösungen immer ungesättigt sind, und deren Eigenschaften können daher die Erscheinungen überhaupt nicht bestimmen.

Auch aus einem andern Grunde, worauf, soviel ich weiss, bisher noch nicht aufmerksam gemacht worden ist, ist die Theorie von Lagergren nicht haltbar. Sie führt, wie oben auseinandergesetzt, die Adsorption auf die Zunahme oder Abnahme der Löslichkeit mit dem Druck zurück. Nun gibt es aber zahlreiche Stoffpaare, welche keine Zunahme oder Abnahme der Löslichkeit zeigen, nämlich alle solche jenseits der kritischen Lösungstemperatur, also alle Stoffe, welche in allen Verhältnissen mischbar sind. Auf sie kann das Le Chatelier-Braunsche Theorem nicht angewandt werden, und nach der Lagergrenschen Theorie müsste man erwarten, dass sie überhaupt nicht

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 32, 175 (1900).

adsorbiert würden. Nun wissen wir aber, dass auch zahlreiche Stoffe jenseits der kritischen Lösungstemperatur adsorbiert werden, z. B. Essigsäure in Wasser von Kohle usw.; in den nachfolgenden Seiten dieser Arbeit sind auch eine Reihe solcher Fälle mitgeteilt. Da die Adsorption jenseits der kritischen Lösungstemperatur genau denselben Gesetzen gehorcht wie unterhalb, so kann auch aus diesem Grunde die Lagergrensche Theorie nicht aufrecht erhalten werden.

H. Freundlich hat sie umgestaltet; er betrachtet ebenfalls die Oberflächenschicht als eine Flüssigkeitshaut unter höherm Druck; da aber, wie eben auseinandergesetzt, die Löslichkeit nicht zur Erklärung der Adsorption herangezogen werden kann, so formt er das Le Chateliersche Theorem um und gelangt zu dem Satz: Solche Stoffe sind bestrebt, in den Raum höhern Druckes zu dringen, die die Kompressibilität der Lösung erhöhen und das Volumen derselben verkleinern. Auf Grund dieses Satzes die Adsorptionserscheinungen zu erklären, stösst man aber auf viele Schwierigkeiten.

Quincke und J. J. Thomson führen die Adsorption auf Oberflächenspannungen zwischen dem festen und flüssigen Körper (Oberflächenspannung „fest-flüssig") zurück, auf deren Grössenfolge aus den Benetzungserscheinungen, Randwinkel usw. geschlossen wird. Dieser Anschauung schliesst sich im wesentlichen W. C. M. Lewis[1]) an. Auf Grund der Gibbsschen Theorie leitet dieser Forscher unter Zuhilfenahme der Gasgesetze die Beziehung ab:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT}\frac{d\sigma}{dc},$$

wo Γ die aus der Lösung entfernte, also adsorbierte Menge, c die Konzentration des gelösten Körpers, σ die Oberflächenspannung, T die absolute Temperatur, und R die Gaskonstante bedeuten. Sowohl Lewis als auch Milner[2]) haben diese Beziehung experimentell geprüft und nur beim Coffein eine Adsorption gefunden, die der Grössenordnung nach mit der Theorie übereinstimmt; bei allen andern Körpern, wie Kongorot, Natriumoleat, Silbernitrat, Kaliumchlorid usw. wird stets ungefähr zehnmal soviel adsorbiert, als die Theorie verlangt. Den Grund für diese Abweichung zwischen Theorie und Erfahrung finden die Verfasser darin, dass die untersuchten Stoffe zum Teil kolloidale sind, auf welche die Theorie nicht direkt angewandt werden dürfe.

Gegen die Übertragung der Gasgesetze auf die Oberflächenschicht

[1]) Phil. Mag. 15, 499 (1908) und 17, 466 (1909). Dieselbe Formel findet sich auch bei Freundlich, loc. cit. S. 425.

[2]) Phil. Mag. 13, 96 (1907).

sprechen die Versuche von Plogmeier[1]); die Ableitung der Formel ist daher nicht einwandfrei.

In den letzten Jahren haben J. W. Mc Bain[2]) und O. Davis[3]) nachzuweisen versucht, dass die Adsorption von Wasserstoff und Jod durch Kohle aus zwei Vorgängen zusammengesetzt ist, nämlich einer Oberflächenkondensation und der Bildung einer festen Lösung. Für den ersten Vorgang stellt sich das Gleichgewicht bei der Temperatur der flüssigen Luft für den Wasserstoff fast momentan ein; der zweite Vorgang braucht wegen der allmählichen Diffusion des Gases ins Innere der festen Substanz etwa 12 Stunden bis zu seiner Vollendung. Als Beweis für die Doppelnatur des Adsorptionsphänomens führt Mc Bain die Tatsache an, dass unter Umständen zeitweilig von ungesättigter Kohle Wasserstoff ausgeschieden und anderseits von bereits übersättigter Kohle Wasserstoff aufgenommen werden kann.

Gegen die Annahme, dass ein Teil der von der Kohle aufgenommenen Substanz eine feste Lösung bildet, lässt sich eine Reihe von Einwänden erheben. Bei den Versuchen von Freundlich[4]) z. B. trat das Gleichgewicht zwischen Kohle und Essigsäure beinahe momentan ein. Da nun die Essigsäure nur allmählich ins Innere diffundieren kann, somit die Bildung der festen Lösung Zeit erfordert, so kann bei der von Freundlich benutzten Kohle Essigsäure nur an der Oberfläche verdichtet worden sein. Es kann daher auch dann, wenn das Gleichgewicht bei einer andern Kohle erst nach einiger Zeit eintritt, dies nicht daher rühren, dass sich in diesem Fall allmählich eine feste Lösung bildet, denn die verschiedenen Kohleproben unterscheiden sich sicherlich nicht dadurch voneinander, dass die eine eine feste Lösung zu bilden vermag, die andere nicht.

Gegen die Annahme der festen Lösung spricht weiter die folgende Tatsache. Von Magnus[5]), Chappuis[6]), Kayser[7]) u. a. ist nachgewiesen worden, dass Glas beträchtliche Mengen von Gas zu adsorbieren vermag. Bildete sich ausserdem auch eine feste Lösung, so würde die von dem Glasgefäss eingeschlossene Substanz (Gas oder gelöste Substanz) allmählich ins Innere des Glases und von dort nach aussen diffundieren, falls die Konzentration aussen nicht zufällig gleich der

[1]) Diss. Münster 1909. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **8**, 157 (1910).
[2]) Phil. Mag. **18**, 916—935 (1909); Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 471—497 (1909).
[3]) Journ. Chem. Soc. **91**, 1666 (1907); Beibl. **32**, 841 (1908).
[4]) Loc. cit.
[5]) Pogg. Ann. **89**, 604 (1853).
[6]) Wied. Ann. **8**, 1 und 673 (1879).
[7]) Wied. Ann. **14**, 450 (1881).

im Innern ist, und umgekehrt müsste die Luft in jedes evakuierte oder mit einem andern Gase gefüllte Gefäss eindringen. Aus den Versuchen von A. Stock und H. Heinemann[1]) und H. Landolt[2]) geht aber mit Sicherheit hervor, dass ein Durchgang von Dämpfen durch Glaswandung nicht zu konstatieren ist. Falls sich also wirklich zwischen dem Gase oder der gelösten Substanz und dem adsorbierenden Körper eine feste Lösung ausbildet, so muss der Betrag so klein sein, dass er vernachlässigt werden kann. Ich habe daher im folgenden die Adsorption als eine reine Oberflächenwirkung aufgefasst.

Wie aus dieser Übersicht hervorgeht, sind unsere Kenntnisse über die Adsorption sehr klein, wis kennen kein einziges allgemein gültiges Gesetz auf diesem Gebiet, und es fehlt eine Theorie, welche die beobachteten Tatsachen zusammenfasst. Will man tiefer in das Wesen der Erscheinung eindringen, so stehen verschiedene Wege offen. Zunächst könnte man, fussend auf der molekularen Theorie, die Kräfte zwischen der Flüssigkeit oder dem Gase und dem festen Stoff untersuchen, Kräfte, welche van der Waals mit a, bzw. $a_{1,2}$ bezeichnet. Wenn man aber berücksichtigt, dass selbst in den einfachsten Fällen die experimentelle Untersuchung dieser Grössen noch kaum geglückt ist, so erscheint es vorläufig hoffnungslos, die viel kompliziertern Fälle der Anziehung zwischen festen Körpern und Gasen oder Lösungen auf diesem Wege aufzuklären.

Einen andern Weg haben Freundlich[3]) u. a. betreten, nämlich den thermodynamischen, wobei den Ausgangspunkt der bekannte Satz von Gibbs bildet, dass diejenigen Stoffe, welche die Oberflächenspannung erniedrigen, sich an ihr anreichern. Auch bei festen Stoffen nimmt Freundlich an, dass die Oberflächenspannung bei der Adsorption herabgesetzt wird. Da sich dieser Satz aber nicht prüfen lässt, so ist der Wert dieser Hypothese zweifelhaft.

Die meisten Arbeiten über die Adsorption von Lösungen haben einen andern Ausgangspunkt gewählt, nämlich die Theorie van 't Hoffs der verdünnten Lösungen; diese behandelt das Lösungsmittel mehr oder weniger als blossen Raum. Bei der Analogie zwischen dem gasförmigen und gelösten Zustand war daher zu vermuten, dass das Henrysche Gesetz, welches für die Adsorption der Gase durch Kohle und Glaspulver angenähert gilt, ebenfalls für Lösungen angenähert Geltung haben

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2013 (1909).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 169 (1909); siehe auch Zenghelis, Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 425 (1910).

[3]) Kapillarchemie, Leipzig, Akadem. Verlagsanstalt, 1909.

würde. Nun aber zeigen die Versuche von Küster[1]) und G. C. Schmidt[2]), dass hier im Gegensatz zu der Adsorption der Gase ein ganz anderes Gesetz herrscht. Die Adsorptionsvorgänge liessen sich vielmehr bei allen Lösungen durch einen Exponentialausdruck wiedergeben; bezeichnet c_2 die adsorbierte Menge und c_1 die Konzentration der Lösung, so gilt stets ein Ausdruck von der Form:

$$\frac{c_2^n}{c_1} = \text{konst.},$$

wo n eine Konstante bedeutet, die aus den Beobachtungen berechnet werden muss.

Ähnlich ist die Formel von Freundlich:

$$\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a - x},$$

worin a die Gesamtmenge des gelösten Stoffes, v das Flüssigkeitsvolumen, x die adsorbierte Menge, und λ eine von der Kohlemenge unabhängige Konstante, die aber auch eine Funktion von a und v ist, bedeuten. λ ist:

$$\lambda = \alpha \left(\frac{a}{v}\right)^{-1/n},$$

worin α und n Grössen sind, die nur von der Temperatur und der Art des gelösten Stoffes abhängen, und die aus den Beobachtungen berechnet werden müssen. Diese Formel geht, wie Freundlich bewiesen, durch Entwicklung und Vernachlässigung der höhern Glieder in den oben gegebenen Exponentialausdruck über.

Daraus, dass für die Adsorption der Gase ein ganz anderes Gesetz gilt als für die Adsorption der Lösungen, geht hervor, dass beide Vorgänge sich nicht ohne weiteres miteinander vergleichen lassen. Es kann dies daher rühren, dass bei den letztern das Lösungsmittel eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielt, dass somit selbst in verdünnten Lösungen die Menge des Lösungsmittels nicht konstant gesetzt werden darf.

So unwahrscheinlich diese Erklärung klingt, so glaubte ich doch, prüfen zu müssen, da wir Erscheinungen kennen, bei denen selbst in verdünnten Lösungen die Menge des Lösungsmittels nicht konstant gesetzt werden darf; ich erinnere an die Salze und starken Säuren, bei denen die Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Verdünnung nicht durch das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz dargestellt wird, bei denen also die Menge des Lösungsmittels keineswegs als Konstante angesehen werden darf. Die Versuche ergaben, dass die eben gegebene Erklärung

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 445 (1894) und Liebigs Ann. **283**, 360 (1898).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 56 (1894).

für das abweichende Verhalten der Gase und Lösungen nicht stichhaltig ist.

Der Grund ist somit ein anderer. Wir kennen die Beziehung zwischen Druck und adsorbierter Menge bei Gasen nur innerhalb kleiner Druckintervalle, z. B. bei Stickstoff zwischen 12 und 178 cm Quecksilberdruck. Hier zeigen sich schon Abweichungen von Henrys Gesetz. Möglich wäre es daher, dass, wenn man die Gase innerhalb grösserer Intervalle untersuchen würde, man einen ähnlichen Exponentialausdruck wie bei Lösungen finden würde. Zugunsten dieser Erklärung spricht die Tatsache, dass bei Stickstoff die Isothermen (Abszissen Drucke, Ordinaten die adsorbierten Mengen) zwar annäherd Gerade sind, die aber nicht genau durch den Anfangspunkt gehen [1]). Zugunsten dieser Auffassung spricht ferner die Tatsache, dass man bei stärker adsorbierbaren Gasen, wie Ammoniak und Kohlensäure [2]), ganz ähnliche Kurven gefunden hat, wie sie für Lösungen ermittelt sind.

Ob diese Erklärung richtig ist, kann nur der Versuch entscheiden. Ich habe vorläufig von Versuchen in dieser Richtung abgesehen, da sie, falls sie die Vermutung bestätigen, nur beweisen würden, dass auch bei diesen Erscheinungen eine Analogie zwischen dem gasförmigen und gelösten Zustand vorhanden ist, aber nicht das Wesen der Adsorption aufklären würden.

Ich bin daher im folgenden von einer andern Grundlage ausgegangen, nämlich von dem Guldberg-Waageschen Massenwirkungsgesetz. Dieser Weg erscheint von vornherein der verheissungsvollste zu sein, da es auf Grund dieser Theorie bereits Kroeker [3]) gelungen ist, die Beziehung zwischen der adsorbierten Menge und der Masse des adsorbierenden Stoffes festzustellen. Ich setze also die Wirkung proportional der wirksamen Masse der beiden reagierenden Stoffe. Wie bei allen Reaktionen, bei denen feste Stoffe beteiligt sind, ist die Wirkung aber nicht proportional der Menge des festen Stoffes, weil die innern Teile sich gar nicht an der Wirkung beteiligen, sondern proportional der Oberfläche, an welcher die Wirkung stattfindet, d. h. proportional der Oberfläche, welche noch nicht mit dem zu adsorbierenden Stoff bedeckt ist. Die Wirkung ist ferner von der Natur der Stoffe, der Temperatur usw. abhängig. Diese Einflüsse werden wie bei der Guldberg-Waageschen Gleichung durch einen Koeffizienten dargestellt, der dem Produkt der wirksamen Mengen hinzugefügt wird. Dieser Wirkungs-

[1]) Mülfarth, Drud. Ann. 3, 328 (1900).

[2]) Chappuis, Wied. Ann. 8, 1 (1879); 12, 161 (1881); 19, 21 (1883).

[3]) Diss. Berlin, 1892.

koeffizient ist aber bei der Adsorption keine Konstante, sondern hängt noch von der adsorbierten Menge ab. Auf Grund dieser Annahme wird eine neue Formel abgeleitet, welche die Beziehung zwischen adsorbierter Menge und Konzentration darstellt.

2. Nachweis, dass die Masse des Lösungsmittels in verdünnten Lösungen als konstant betrachtet werden darf.

Wie in der Einleitung auseinandergesetzt, gilt für einige Gase angenähert das Henrysche Gesetz, während bei den Lösungen die Adsorption durch einen Exponentialausdruck dargestellt wird. Der Grund hierfür könnte der sein, dass selbst in verdünnten Lösungen die Menge des Lösungsmittels nicht konstant gesetzt werden darf.

Um dies zu prüfen, wurden die folgenden Versuche gemacht. Von Kroeker[1]) ist gefunden worden, dass die Zunahme der Adsorption proportional dem Produkt aus der Zunahme der Kohlemenge und der Konzentration der Lösung ist, dass somit die Gleichung gilt:

$$dx = \lambda \frac{a - x}{v} dm,$$

wo x die adsorbierte Menge, m die Kohlemenge, v das Volumen und a die Gesamtmenge der gelösten Substanz bedeuten, und λ eine von der Kohlemenge unabhängige Konstante ist.

Die Gleichung gibt integriert:

$$\frac{v}{m} \ln \frac{a}{a - x} = \lambda.$$

Die Gleichung ist von Kroeker und Freundlich für wässerige Lösungen von Säuren bestätigt worden. Sie gilt offenbar für diese Lösungen, weil man die wirksame Masse des Lösungsmittels konstant setzen darf. Vergleicht man die Adsorptionsisothermen, z. B. der Essigsäure mit denen der Jodlösungen[2]), so ergibt sich, dass die Abweichungen vom Henryschen Gesetz bei den letztern viel grösser sind, als bei den Säurelösungen. Zeigt es sich nun, dass auch für die Jodlösungen das Kroekersche Gesetz gilt, dass somit bei der Änderung der Masse des adsorbierenden Stoffes die wirksame Masse des Lösungsmittels konstant bleibt, so ist der Schluss sehr wahrscheinlich, dass auch bei der Änderung der Konzentration die Masse des Lösungsmittels konstant bleibt, und dass daher die Abweichungen vom Henryschen Gesetz nicht hierauf zurückgeführt werden dürfen. Die Versuche ergaben das Folgende:

[1]) Loc. cit.

[2]) G. Schmidt, loc. cit.

Tabelle 1.

Adsorbierender Stoff: Kohle aus Rohrzucker.

1. Jod in Chloroform.

v	m	a	x	λ
100	2	1	0·5165	36·4
100	4	1	0·7840	38·2
100	6	1	0·8952	37·6
100	8	1	0·9541	38·5
100	10	1	0·9790	38·6

2. Jod in Alkohol.

v	m	a	x	λ
100	3	1	0·660	35·96
100	6	1	0·880	35·34

Adsorbierender Stoff: Knochenkohle.

3. Jod in Alkohol.

v	m	a	x	λ
100	2	1	0·413	26·6
100	3	1	0·540	25·9

Adsorbierender Stoff: Aluminiumoxyd.

4. Jod in Alkohol.

v	m	a	x	λ
100	3	1	0·133	4·76
100	10	1	0·352	4·34

Aus den Beobachtungen geht somit hervor, dass auch für diese Lösungen das Kroekersche Gesetz gilt, dass somit die Masse des Lösungsmittels in verdünnten Lösungen als konstant betrachtet werden darf.

3. Vorläufige Festlegung der Adsorptionsisothermen.

In meiner frühern Arbeit habe ich den Exponentialausdruck als eine Interpolationsformel gegeben. Es fragt sich, bis zu welchen Konzentrationen darf sie angewandt werden. Um dies zu prüfen, habe ich eine Reihe von Essigsäurelösungen untersucht.

In der nachfolgenden Tabelle bedeutet c_1 den Gehalt in 100 ccm und c_2 die adsorbierte Menge. Der Gehalt wurde stets durch Titration festgestellt.

Tabelle 1.

Essigsäure in Wasser mit 5 g Tierkohle (purissimum Merck).

c_1 in 100 ccm	c_2	c_1 in 100 ccm	c_2
2·34	0·840	32·72	1·70
3·69	0·931	43·48	1·76
6·24	1·102	52·96	1·76
9·42	1·238	71·56	1·79
14·16	1·38	80·23	1·77
21·52	1·53	90·10	1·78
28·10	1·64		

Tabelle 2.

c_1 in 100 ccm	c_2	c_1 in 100 ccm	c_2
0·573	0·763	12·78	3·00
0·972	1·028	22·18	3·13
1·176	1·04	29·29	3·27
2·403	1·54	35·26	3·28
3·36	1·98	40·38	3·34
4·46	2·03	50·62	3·44
5·88	2·28	63·69	3·49
8·34	2·46	91·56	3·46
12·48	2·81		

Die Kurve (Fig. 1) gibt die Beobachtungen der letzten Tabelle wieder.

Man erkennt deutlich, dass die **adsorbierte Menge mit steigender Konzentration einen maximalen Wert erreicht.** Daraus

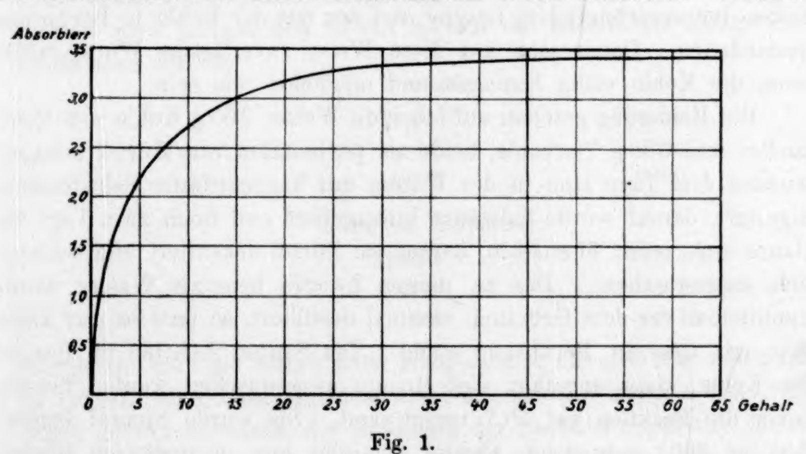


Fig. 1.

geht aber hervor, dass die Exponentialformel und ebenso die Formel von Freundlich die Beobachtungen nur innerhalb eines kleinen Intervalles wiedergeben kann, und dass sie nicht im-

stande sind, die ganze Adsorptionskurve darzustellen. Je nach der Konzentration, welche man einhält, wird n in der Formel $\frac{c_2^n}{c_1}$ = konst. die verschiedensten Werte annehmen.

Diese Beobachtungen waren nicht einwandsfrei; es zeigte sich nämlich, dass die Essigsäure die Kohle angegriffen hatte, denn als ich die Essigsäure, welche in Berührung mit der Kohle gestanden hatte, abfiltriert und eingedampft hatte, blieb eine feste weisse Substanz zurück, welche beim Glühen verkohlte; es hatten sich also essigsaure Salze gebildet. Ich beschloss daher, die Versuche zu wiederholen mit möglichst gereinigter Kohle.

4. Reinigung der Kohle.

Vorversuche ergaben, dass es unmöglich war, für die adsorbierte Menge genaue Werte zu erhalten, wenn man, wie bisher ausschliesslich verfahren, eine bestimmte Menge Kohle mit der Lösung zusammenbrachte und dann durch sukzessives Verdünnen verschiedene Konzentrationen herstellte. Die Beobachtungsfehler sind, wie später gezeigt werden soll, bei dieser Art des Verfahrens ausserordentlich gross. Ich beschloss daher, Lösungen von bekanntem Gehalt herzustellen, diese mit abgewogenen Mengen von Kohle in Berührung zu bringen und nach Herstellung des Gleichgewichtes den Gehalt zu ermitteln. Die adsorbierte Menge ergibt sich dann einfach aus der Differenz des Gehaltes der ursprünglichen Lösung und der mit der Kohle in Berührung gestandenen. Damit man auf diese Weise zuverlässige Werte erhält, muss die Kohle völlig homogen und möglichst rein sein.

Die Reinigung geschah auf folgende Weise: 500 g Kohle aus Rohrzucker und 500 g Tierkohle, beide als purissimum von Merck bezogen, wurden drei Tage lang in der Wärme mit konzentrierter Salpetersäure digeriert, darauf wurde Salzsäure hinzugefügt und noch zwei Tage das Ganze sich selbst überlassen, darauf ca. 20 mal dekantiert und schliesslich ausgewaschen. Das zu diesem Zwecke benutzte Wasser wurde unmittelbar vor dem Gebrauch zweimal destilliert, so dass es nur kurze Zeit mit Glas in Berührung stand. Die Säuren hafteten so fest an die Kohle, dass ungefähr vier Monate ausgewaschen werden musste, bevor die Reaktion auf HCl verschwand. Sie wurde hierauf längere Zeit bei 200° getrocknet, tüchtig gemischt und in trockenen Glasgefässen aufbewahrt. Sie wurde vor dem Versuch nicht noch einmal erwärmt, da sich ergab, dass beim Erwärmen sich ihre Beschaffenheit ändert (siehe spätere Versuche).

Um zu prüfen, ob die so gereinigte Kohle von den Säuren, die adsorbiert werden sollten, angegriffen wurde, wurden je 20 g der gereinigten Kohle mit konzentrierter Essigsäure übergossen und 48 Stunden bei 20° sich selbst überlassen; darauf wurden in einen blanken Platintiegel je 10 g der Lösung hineinfiltriert und zur Trockene eingedampft. Die Kohle aus Rohrzucker gab nur eine Spur eines festen Rückstands, der mit Sicherheit nicht mehr gewogen werden konnte. Der feste Rückstand aus der Tierkohle war etwas grösser; er betrug 0·0006 g.

Die beiden Kohlearten wurden noch auf ihren Aschegehalt geprüft. Zu diesem Zweck wurden sie im Platintiegel verascht. Der Aschegehalt der Kohle aus Rohrzucker war minimal, der der Tierkohle dagegen recht gross.

Da es, wie in nachfolgenden Versuchen gezeigt werden soll, darauf ankam, verschiedene Lösungen miteinander zu vergleichen, musste noch festgestellt werden, ob verschiedene Teile einer und derselben Kohleart die gleichen Resultate gaben. Zu dem Zweck wurden in je zwei Flaschen 5 g gereinigte Tierkohle und 5 g gereinigte Kohle aus Rohrzucker gebracht und mit 100 ccm Essigsäure von bekanntem Gehalt übergossen. Die eine Lösung, welche mit Tierkohle in Berührung gestanden hatte, gebrauchte zur Neutralisation 14·2 ccm, die andere 14·1; die eine Lösung, welche mit Kohle aus Rohrzucker versetzt war, gebrauchte 16·35, die andere 16·3 ccm *NaOH*. In beiden Fällen war somit beinahe die gleiche Menge *NaOH* zur Neutralisation nötig. Berechnet man hieraus den Gehalt c_1 und die adsorbierte Menge c_2, so erhält man für die

Tierkohle

	Flasche I	Flasche II
c_1	3·641	3·620
c_2	0·910	0·935

Kohle aus Rohrzucker

	Flasche I	Flasche II
c_1	4·1921	4·1793
c_2	0·359	0·3718

Vergleicht man die adsorbierten Mengen, also die c_2-Werte miteinander, so erkennt man, dass, trotzdem zur Neutralisation Mengen von Natronlauge gebraucht waren, die innerhalb der Beobachtungsfehler identisch sind, die adsorbierten Mengen um ungefähr 3 % voneinander abweichen. Die Beobachtungsfehler sind somit recht beträchtlich. Es rührt dies daher, dass man den Gehalt in 10 ccm ermittelte, der auf 100 ccm umgerechnet, also mit 10 multipliziert werden musste. Um die Fehler

möglichst herunterzudrücken, habe ich stets bei den spätern Versuchen 20 bis 25 ccm titriert, und zwar mehrere Male. Trotzdem sind die Beobachtungsfehler nicht unbeträchtlich. Es wurde daher bei den endgültigen Versuchen der Gehalt gewichtsanalytisch festgestellt (siehe später).

Es wurde nun noch eine Reihe von Versuchen gemacht, um zu sehen, ob die gereinigte Kohle homogen war, und wie sie sich durch die Reinigung, Erhitzen usw., veränderte. Zu dem Zweck wurden von einer Essigsäurelösung, die in 1000 g Chloroform 60 g Essigsäure enthielt, also einer Normallösung, je 100 g mit 3 g Kohle aus Rohrzucker versetzt und nach einiger Zeit titriert. Die Lösungen wurden darauf verdünnt und, nachdem das Gleichgewicht sich eingestellt hatte, nochmals titriert usw. Bei den folgenden Versuchen sind stets noch 10 ccm titriert worden.

Beobachtungsreihe I.

c_1	c_2
5·664	0·3360
3·492	0·3276
2·298	0·3215
1·500	0·3163
1·008	0·3125

Beobachtungsreihe II.

c_1	c_2
5·665	0·3350
3·492	0·3276
2·100	0·3204
1·490	0·3174

Es wurde in ähnlicher Weise mit einer Lösung von Jod in Äthylacetat verfahren; die Beobachtungen geben die nachfolgenden Tabellen wieder.

Beobachtungsreihe III.

c_1	c_2
0·770	0·8607
0·401	0·8557
0·332	0·8519
0·154	0·8200

Beobachtungsreihe IV.

c_1	c_2
0·781	0·8588
0·408	0·8543
0·339	0·8499

Im letzten Fall fand eine geringe Umsetzung zwischen dem Jod und Äthylacetat statt.

Vergleicht man Beobachtungsreihe I mit II und III mit IV, so erkennt man, dass eine und dieselbe Kohleart die gleichen Mengen adsorbiert, dass sie somit homogen ist. Andere Lösungen ergaben das gleiche.

Dies gilt aber nicht mehr, wenn man verschiedene Kohlearten miteinander vergleicht oder die Kohle reinigt oder andere Manipulationen mit ihr vornimmt.

Kohle aus Rohrzucker von Kahlbaum wurde mehrere Male zunächst mit konzentrierter Salpetersäure ausgekocht und der grösste Teil der Säure durch Auskochen mit Wasser entfernt, darauf wurde die Kohle mit konzentrierter Salzsäure in der Wärme behandelt, mehrere Wochen mit Wasser ausgewaschen, schliesslich die letzten Reste von Säure durch starkes Erhitzen entfernt. Das ursprüngliche Präparat I und das gereinigte Präparat II wurden mit 100 ccm normal — Essigsäure versetzt und daraut durch Titration der Gehalt bestimmt.

Es ergab sich:

Präparat I.

c_1	c_2
5·664	0·3360
3·492	0·3276
2·298	0·3215
1·500	0·3165
1·008	0·3125

Präparat II.

c_1	c_2
5·774	0·226
3·56	0·219
2·28	0·216
1·515	0·208
1·040	0·206

Man erkennt deutlich, dass das derart gereinigte Präparat weniger adsorbiert. Das Ergebnis bestätigt die Resultate von Freundlich[1]).

Dass die gereinigte Kohle etwas schwächer adsorbiert, dürfte wohl zum Teil darauf zurückzuführen sein, dass durch das Auswaschen die feinsten und wirksamsten Kohleteilchen weggeschwemmt wurden.

Auch die verschiedenen Kohlearten adsorbieren, wie schon lange bekannt, sehr verschieden stark. Die Knochenkohle von Kahlbaum im ungereinigten Zustand adsorbierte z. B. stets stärker als die Kohle aus Rohrzucker, wie die folgenden Tabellen zeigen:

[1]) Loc. cit. S. 419.

3 g Knochenkohle mit 100 ccm alkoholischer Jodlösung:

c_1	c_2
0·340	0·6600
0·217	0·6376
0·1685	0·5970
0·094	0·5021

3 g Kohle aus Rohrzucker mit 100 ccm alkoholischer Jodlösung:

c_1	c_2
0·460	0·5400
0·321	0·4768
0·224	0·4521
0·150	0·4289

Es ergibt sich somit aus diesen Beobachtungen, dass, wenn man Resultate erhalten will, die miteinander vergleichbar sind, man sorgfältig darauf achten muss, dass die Kohle durchweg homogen ist.

5. Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichts. Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit.

Dass ein Adsorptionsgleichgewicht vorliegt, ist von allen Forschern, die sich mit diesem Gebiet beschäftigt haben, experimentell festgestellt worden. Es geht das auch aus allen im folgenden beschriebenen Versuchen hervor. Über die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung gehen aber die Angaben einiger Forscher auseinander. Ostwald[1]) fand, dass sich das Gleichgewicht rasch einstellt, wenn man zunächst die Kohle mit konzentrierten Lösungen befeuchtet und dann die in Berührung mit Kohle stehende Lösung verdünnt, dass dagegen mehrere Tage vergehen können, bis das Gleichgewicht eintritt, wenn man direkt die Lösung von der zu untersuchenden Konzentration mit der Kohle in Berührung lässt. Freundlich[2]) fand dagegen, dass sich das Gleichgewicht ausserordentlich rasch einstellt, und zwar gleich rasch, von welcher Seite man auch ausgehen mag. Dies zeigen z. B. die folgenden Versuche: 0·871 g Blutkohle wurden mit 50 ccm einer 0·06832-molaren Essigsäure einmal mit der Hand geschüttelt und 20 Minuten absetzen gelassen; es ergab sich eine Gleichgewichtskonzentration von 0·0561 Mol. pro Liter. Als man nochmals in derselben Weise umschüttelte und ebensolange absetzen liess, ergab sich 0·05552 Mol. im Liter. Ein Versuch, bei dem gleich 30 Minuten lang geschüttelt wurde, und bei dem die Kohle ebensolange zum Absetzen brauchte, ergab 0·05582 Mol. im Liter. Es hatte sich also nach dem ersten Umschütteln das Gleichgewicht praktisch eingestellt.

[1]) Stöchiometrie, 1. Aufl., 789.

[2]) Loc. cit. S. 388–390.

Meine Versuche mit Kohle ergaben je nach der Bezugsquelle und Herstellungsart ein verschiedenes Verhalten, so dass es zweifellos ist, dass die Verschiedenheit der experimentellen Ergebnisse der einzelnen Forscher zum Teil auf die Verschiedenheit der Präparate zurückgeführt werden muss. Dass das Gleichgewicht sich nicht augenblicklich einstellt, ergaben schon Versuche bei der Reinigung der Kohle. Nachdem die Kohle aus Rohrzucker, die, wie oben beschrieben, gereinigt war, längere Zeit mit destilliertem Wasser ausgewaschen war, gab nämlich, sobald ich schnell filtrierte, Silbernitrat keinen Niederschlag, so dass ich schon glaubte, die Salzsäure sei völlig entfernt. Liess ich dagegen jetzt das Wasser mehrere Stunden mit der Kohle in Berührung, so trat ein dicker Niederschlag von $AgCl$ auf.

Es wurde auch eine Reihe von quantitativen Versuchen gemacht, um die Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichts festzustellen. Zu dem Zweck wurden 10 g Tierkohle mit 150 ccm Essigsäure übergossen; die eine Flasche wurde fünf Minuten geschüttelt, die zweite 45 Minuten. Nach dem Absetzen (nach ungefähr drei Stunden) wurde titriert. Beide hatten gleichviel adsorbiert, nämlich 1·711 g bei einem Gehalt von 3·402 g Essigsäure in 100 ccm Lösung. Nach 24 und 48 Minuten wurde nochmals titriert, und der Gehalt und die adsorbierte Menge waren unverändert. Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung ist somit für die Tierkohle gross[1]).

Ganz anders verhielt sich die Kohle aus Rohrzucker. Es wurden bei 5° die folgenden Werte erhalten.

Tabelle 3.

	Gehalt	Adsorption
Nach 5 Stunden	4·007	0·532
„ 12 „	3·984	0·555
„ 24 „	3·852	0·672
„ 48 „	3·720	0·782
„ 96 „	3·678	0·810
„ 144 „	3·678	0·810
„ 196 „	3·678	0·810

Eingehende Versuche zeigten, dass die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung durch langes und intensives Schütteln kaum beschleunigt wurde.

Dagegen hat Erhöhung der Temperatur einen ausserordentlich grossen Einfluss.

[1]) Diese Angaben beziehen sich auf das Merck sche Präparat; bei dem Kahlbaum schen war das Verhältnis gerade umgekehrt.

10 g Kohle aus Rohrzucker wurden mit verdünnter Essigsäure übergossen, schnell auf 100° erhitzt und dann auf 5° abgekühlt. Eine zweite Probe wurde in der Kälte 45 Minuten geschüttelt und nach dem Absetzen titriert. Es ergab sich:

	die erhitzte Lösung			
nach	3 Stunden	4·03 g Gehalt	0·787 g adsorbiert	
„	96 „	4·02 g „	0·788 g „	
	die kalte Lösung			
nach	3 Stunden	4·25 g Gehalt	0·567 g adsorbiert	
„	96 „	4·02 g „	0·787 g „	

Aus den Versuchen geht hervor, dass durch das Erhitzen das Eintreten des Gleichgewichts stark beschleunigt wird; es tritt fast momentan ein.

Eine zweite Beobachtungsreihe gab das gleiche. Lösung A wurde einen Augenblick auf 100° erhitzt und wieder auf 10° abgekühlt; Lösung B wurde mit Essigsäure bei 10° behandelt.

Tabelle 4.

	Lösung A		Lösung B	
	Gehalt	Adsorbiert	Gehalt	Adsorbiert
nach 3 Stunden	11·55 g	1·54 g	11·80 g	1·04 g
„ 6 „	11·40	1·78	11·65	1·53
„ 23 „	11·40	1·78	11·47	1·64
„ 48 „	11·40	1·78	11·40	1·78
„ 72 „	11·40	1·78	11·40	1·78

Während bei der aufgekochten Lösung das Gleichgewicht nach sechs Stunden eingetreten ist, ist bei der Lösung, welche bei 10° mit Kohle behandelt war, das Maximum der Adsorption erst nach 48 Stunden erreicht.

Dieses Resultat wurde noch durch die folgenden Versuche bestätigt. Zwei Flaschen mit 20 g Kohle aus Rohrzucker wurden mit 250 ccm Essigsäurelösung, die in 100 ccm 6·105 g Essigsäure enthielten, beschickt. Flasche A wurde in eine grössere Wanne mit Wasser gebracht, dessen Temperatur mit Hilfe eines Thermostaten auf 28° gehalten wurde; Flasche B befand sich in schmelzendem Eis, also auf der Temperatur 0°. Die Flüssigkeiten waren vorher erwärmt, bzw. abgekühlt, und dann erst war die Kohle hinzugefügt. Die folgende Tabelle 5 gibt eine Übersicht über die erhaltenen Resultate.

Während bei 28° das Gleichgewicht nach 18 Stunden erreicht ist, wird bei 0° das Maximum der Adsorption erst nach 96 Stunden erreicht. Auch bei 5° trat das Gleichgewicht erst nach ungefähr 96 Stunden ein (vgl. Tabelle 3, S. 705).

Tabelle 5.

	Lösung A Gehalt in 100 ccm	Lösung A Adsorbiert	Lösung B Gehalt in 100 ccm	Lösung B Adsorbiert
nach 3 Stunden	5·613	1·232	5·755	0·872
„ 6 „	5·479	1·539	5·589	1·261
„ 18 „	5·456	1·583	5·508	1·423
„ 45 „	5·456	1·583	5·408	1·611
„ 96 „	5·456	1·583	5·327	1·753
„ 120 „	—	—	5·327	1·753

Herr W. Ostwald[1]) hat die Beobachtung gemacht, dass sich das Gleichgewicht von der einen Seite, und zwar beim Verdünnen einer Lösung, rascher einstellt als von der andern Seite. „Die Gleichgewichtszustände lassen sich leicht und schnell herstellen, wenn man den festen Körper zunächst mit einer konzentrierten Lösung des zu untersuchenden Stoffs behandelt und alsdann durch Zusatz von Wasser die gewünschte Verdünnung herstellt, so dass der feste Körper zu Anfang stärker gesättigt ist als zum Schlusse des Versuchs. Verfährt man dagegen umgekehrt, dass man die Flüssigkeit in dem beabsichtigten Verdünnungszustand mit der Kohle behandelt, so kann man Tage warten, bis sich ein Ausgleich eingestellt hat." Von Freundlich[2]) konnte die Erscheinung nicht wiedergefunden werden.

Da, wie vorher bewiesen, die Temperatur einen ausserordentlich grossen Einfluss auf die Geschmeidigkeit der Adsorption hat, so liegt der Gedanke nahe, dass die Differenz der Resultate der beiden Forscher daher rührt, dass beide bei verschiedenen Temperaturen gearbeitet haben. Freundlich hat stets die Temperatur 25° benutzt; vermutlich hat Ostwald bei tiefern Temperaturen seine Versuche angestellt.

Um dies zu prüfen, wurden zwei Flaschen mit je 20 g Kohle aus Rohrzucker und 200 g Essigsäurelösung von bekanntem Gehalt beschickt. Nachdem das Gleichgewicht sich hergestellt hatte, wurde in Flasche A die Lösung verdünnt, in Flasche B die Lösung konzentrierter gemacht.

Tabelle 6.

	Lösung A Gehalt in 100 ccm	Lösung A Adsorption	Lösung B Gehalt in 100 ccm	Lösung B Adsorption
nach 3 Stunden	3·710	1·596	8·869	1·816
„ 6 „	3·710	1·596	8·825	1·932
„ 18 „	3·710	1·596	8·802	1·987
„ 45 „	—	—	8·802	1·987
„ 67 „	—	—	8·810	1·982
„ 96 „	—	—	8·802	1·987

[1]) Allgem. Chemie 1. Aufl., **I**, 791 (1885).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 389 (1907).

Nach der Verdünnung hat sich der Ausgleich spätestens nach drei Stunden eingestellt. Bei der Lösung, welche durch Zusatz von Essigsäure konzentrierter gemacht worden ist, ist das Gleichgewicht erst nach 18 Stunden eingetreten. Weitere Versuche ergaben das nämliche; allgemein zeigte es sich, dass das Gleichgewicht sich um so langsamer, bzw. beim Verdünnen um so schneller einstellte, je stärker man die Konzentration änderte. Bei einem Versuch, bei dem die Lösung stark verdünnt wurde, trat das Gleichgewicht sofort ein; als die Lösung dagegen bedeutend konzentrierter gemacht wurde, bildete sich das Gleichgewicht erst nach 68 Stunden aus. Die Tierkohle, bei der das Gleichgewicht rasch eintritt, zeigte die Erscheinung lange nicht so ausgeprägt.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich somit das Folgende:

1. Je nach der Beschaffenheit der Kohle bildet sich das Gleichgewicht verschieden rasch aus.

2. Bei tiefen Temperaturen stellt sich das Gleichgewicht bei der Kohle sehr langsam ein. Erhöhung der Temperatur beschleunigt das Eintreten des Gleichgewichts sehr stark.

3. Hat sich der Ausgleich hergestellt, und verdünnt man die Lösung, so tritt das Gleichgewicht um so schneller ein, je stärker sich die Konzentration ändert.

4. Behandelt man dagegen eine Kohle, nachdem sich das Gleichgewicht hergestellt hat, mit einer konzentrierten Lösung, so tritt das Gleichgewicht langsamer ein als beim Verdünnen, aber schneller, als wenn man die Flüssigkeit in dem beabsichtigten Verdünnungszustande mit der Kohle behandelt. Wie aus Tabelle 5 hervorgeht, trat bei 0° das Gleichgewicht, als man die Kohle mit der Flüssigkeit behandelte, erst nach 96 Stunden ein, beim Verdünnen der Lösung dagegen augenblicklich, beim Konzentrieren der Lösung dagegen nach 18 Stunden (Tabelle 6).

Es fragt sich: Wie lassen sich diese Erscheinungen erklären? Chemische Umsetzungen sind ausgeschlossen, da das Gleichgewicht, wenn es einmal eingetreten ist, wochenlang unverändert bleibt. Falls die Essigsäure die Kohle angriffe, oder sie sich zersetzte, müsste ihr Gehalt dauernd abnehmen. Auch feste Lösungen können hierbei keine Rolle spielen, denn beim Verdünnen tritt eventuell das Gleichgewicht momentan ein, und es könnte doch, falls sich eine feste Lösung gebildet hätte, die Essigsäure aus dem Innern der Kohle erst nach einer gewissen Zeit diffundieren. Dazu kommt, dass man auf Grund dieser Hypothese nicht recht verstehen kann, wie bei der einen Kohlenart das Gleichgewicht so rasch, bei der andern so langsam eintritt.

Es gilt zunächst zu erklären, weswegen sich das Gleichgewicht, wenn man die Flüssigkeit mit der Kohle behandelt, namentlich bei tiefen Temperaturen so langsam einstellt. Verfolgt man die Erscheinung genauer, so sieht man, wie fortdauernd Blasen in der Flüssigkeit emporsteigen; hat man lange und intensiv geschüttelt und lässt darauf die Lösung mit der Kohle stehen, so kann man leicht beobachten, wie selbst nach Tagen sich noch einzelne Blasen von der zu Boden gesunkenen Kohle loslösen und emporsteigen. Mag die Kohle auch noch so fein sein, so enthält sie sicherlich viele kleine Kanäle und Hohlräume; die in diesen enthaltene, bzw. adsorbierte Luft wird namentlich bei tiefen Temperaturen nur langsam gelöst, die Flüssigkeit vermag daher nur allmählich in diese Hohlräume hineinzudringen. Erst wenn dies an allen Stellen geschehen ist, wenn somit überall eine Benetzung stattfindet, kann sich das Gleichgewicht ausbilden. Bei Erhöhung der Temperatur nimmt die Löslichkeit der Luft stark zu, und ausserdem wird durch den grössern Dampfdruck der Flüssigkeit die in den Hohlräumen enthaltene Luft schneller herausgepresst. Diese beiden Umstände und ferner die erhöhte Beweglichkeit der Moleküle der Lösung bewirken, dass das Gleichgewicht bei Erhöhung der Temperatur sich viel schneller ausbildet. Zugunsten dieser Auffassung spricht, dass man sogar ohne Analyse erkennen kann, ob sich das Gleichgewicht ausgebildet hat oder nicht. Solange dies noch nicht der Fall ist, steigen beim Klopfen der Flasche mehr oder weniger Blasen empor.

Ist das Gleichgewicht einmal eingetreten, und macht man die Lösung konzentrierter, so bildet sich das Gleichgewicht, wie die andern Versuche zeigten, langsamer aus als beim Verdünnen der Lösung. Es erklärt sich dies, wenn man berücksichtigt, dass das Lösungsmittel immer in grossem Überschuss vorhanden ist. Die Zahl der Zusammenstösse der Wassermoleküle mit den adsorbierten Molekülen des gelösten Stoffs ist viel grösser als die Zahl der Zusammenstösse des gelösten Stoffs mit der Kohle. Das Lösen der adsorbierten Moleküle erfolgt daher rascher als das Niederschlagen der Moleküle des gesättigten Stoffs auf die Oberfläche der Kohle. Je nach der Oberflächenbeschaffenheit der Kohle, je nach der Zahl oder Gestalt der Hohlräume und Kanäle wird die Diffusion langsamer oder schneller erfolgen. Daraus erklärt sich, weswegen die verschiedenen Kohlenarten sich so verschieden verhalten.

Wahrscheinlich ändert sich, wenn die Kohle schon etwas adsorbiert hat, auch die Oberflächenbeschaffenheit. Je mehr adsorbiert ist, um so kleiner ist die Kraft, welche die adsorbierten Moleküle zurückhält, bzw. die gelösten Moleküle adsorbiert. Zugunsten dieser Auffassung spricht,

dass es ausserordentlich schwer ist, die letzten adsorbierten Moleküle zu entfernen. Ich bin augenblicklich damit beschäftigt, die genaue Beziehung zwischen Adsorption und Zeit festzulegen. Sobald die Versuche abgeschlossen sind, werde ich auch meine Beobachtungen mit andern Lösungsmitteln mitteilen.

6. Einfluss der Temperatur auf die adsorbierte Menge.

Die nachfolgenden Versuche sollten bei Zimmertemperatur angestellt werden; es galt daher noch, festzustellen, ob es auf absolute Konstanz der Temperatur ankam, oder ob die kleinen Schwankungen der Zimmertemperatur ohne Einfluss waren. Zu dem Zweck wurden verschiedene Lösungen bei Zimmertemperatur und bei 50° untersucht. Als Wärmeflüssigkeit wurde Wasser gewählt, das bis 50° bequem erwärmt werden konnte, ohne zu schnell zu verdampfen, namentlich wenn dem Wasser Paraffinöl, das in dünner Schicht auf der Wasseroberfläche schwimmt, zugesetzt wurde. Die Anordnung des Apparats war die bekannte. In dem grössern Erwärmungsgefäss befand sich das Wasser, das durch einen kleinen Windmotor dauernd in Bewegung gehalten wurde. Durch einen Thermoregulator wurde die Temperatur von 50° eingestellt. Am Boden standen die gut verkorkten, resp. mit Glasstöpsel versehenen Flaschen, die beschwert wurden, um den Auftrieb des Wassers zu überwinden. Im speziellen wurde folgendermassen verfahren: 5 g der gereinigten Kohle wurden mit 100 ccm Essigsäurelösung, die 60 g CH_3COOH in 1 Liter Wasser enthielt, übergossen und öfters umgeschüttelt. Nach 36 Stunden wurden 10 ccm herauspipettiert und mit einer eingestellten Lösung von Natronhydrat unter Zusatz von Phenolphtalein als Indikator titriert; nach 24 Stunden wurde diese Operation wiederholt. Wurde in beiden Fällen gleich viel Natron gebraucht, war also das Gleichgewicht hergestellt, so wurde eine bestimmte Menge des Lösungsmittels hinzugefügt und nach Verlauf von 24 Stunden durch mindestens zweimaliges Titrieren der Gehalt der Flüssigkeit an Essigsäure wiederum ermittelt.

5 g Kohle aus Rohrzucker mit 100 ccm normaler Essigsäure als Ausgangslösung.

15°		50°	
Gehalt	Adsorbiert	Gehalt	Adsorbiert
5·25	0·750	5·29	0·710
2·37	0·684	2·40	0·622

5 g Kohle aus Rohrzucker mit 100 ccm alkoholischer Jodlösung von Gehalt 28·878 g Jod auf 1 Liter als Ausgangslösung.

15°		50°	
Gehalt	Adsorbiert	Gehalt	Adsorbiert
1·410	1·48	1·416	1·472
1·009	1·29	1·013	1·288

10 g Tierkohle mit 100 ccm Essigsäure in Wasser.

0°		12°	
Gehalt	Adsorbiert	Gehalt	Adsorbiert
1·416	0·852	1·44	0·828

Innerhalb der Beobachtungsgrenzen ist somit der Einfluss der Temperatur auf das Gleichgewicht sehr klein. Mit Erhöhung der Tempertur nimmt die adsorbierte Menge ab. Es bestätigt dies somit das Resultat von Freundlich[1]). Zu einem ähnlichen Ergebnis sind Appleyard und Walker[2]) bei der Adsorption von Pikrinsäurelösungen durch Seide und v. Georgievics[3]) für Indigkarmin in verdünnter Schwefelsäure und für eine Reihe anderer Farbstoffe mit Seide, bzw. Wolle oder Baumwolle als adsorbierenden Stoffen gelangt. Nur innerhalb grosser Temperaturintervalle macht sich der Temperatureinfluss bemerkbar, wie M. Travers[4]) gezeigt hat.

Trotzdem der Temperatureinfluss somit klein ist, habe ich bei den nachfolgenden Versuchen auf Konstanz der Temperatur geachtet. Alle Versuche wurden in einem Zimmer von konstanter Temperatur ausgeführt, und schwankte die Temperatur höchstens um 0·4°. Bei den meisten Beobachtungsreihen blieb sie absolut konstant.

7. Aufstellung der Adsorptionsisothermen.

Aus der Tabelle 1 (S. 699) und der Fig. 1 geht hervor, dass mit steigender Konzentration die Adsorption zunimmt, bis sie schliesslich ein Maximum erreicht. Da wir es bei der Adsorption mit einer gut charakterisierten Oberflächenwirkung zu tun haben, so erklärt sich diese Tatsache leicht, denn eine Oberfläche, die schon ganz mit der zu adsorbierenden Substanz bedeckt ist, kann natürlich nichts mehr aufnehmen, d. h., sie hat das Maximum der Adsorption erreicht.

Behufs Aufstellung der Adsorptionsisothermen stelle ich daher den selbstverständlichen Satz an die Spitze: Nimmt die Konzentration

[1]) Loc. cit.

[2]) Journ. Chem. Soc. **69**, 1334 (1896).

[3]) Wiener Monatshefte **15**, 705 (1894); **16**, 345 (1895).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 245 (1907); siehe auch Freundlich, ebenda **61**, 249 (1907).

zu, so wird um so mehr adsorbiert, je grösser die freie, d. h. von der betreffenden Substanz noch nicht bedeckte Oberfläche ist.

Bezeichnet x die adsorbierte Menge, c die wirksame Menge der gelösten Substanz und S die Menge, welche die ganze Oberfläche des adsorbierenden Körpers bedecken würde, also die Menge, welche dem Maximum der Adsorption entspricht, so gilt die Gleichung:

$$\frac{dx}{dc} = k(S-x). \tag{1}$$

Betrachtet man k als Konstante, so ergibt die Integration, indem man beachtet, dass für $C = 0$, x ebenfalls 0, ist:

$$\frac{1}{c} l \frac{S}{S-x} = k. \tag{2}$$

Diese Gleichung gibt die Beobachtungen in keinem der untersuchten Fälle wieder. Weder meine frühern Beobachtungsreihen, noch die von Freundlich stehen mit ihr im Einklang.

Der Grund hierfür liegt auf der Hand. Bei allen festen Stoffen ist die Grösse k, der Wirkungskoeffizient von der chemischen und physikalischen Beschaffenheit des festen Stoffes, insbesondere von der Kristallform, von etwaigen allotropen oder polymeren Zuständen usw. abhängig. Das Gleiche gilt von der Adsorption. Hat sich eine grössere oder kleinere Menge des gelösten Stoffes auf die Oberfläche des festen Körpers niedergeschlagen, so befindet sich die Oberfläche nicht mehr in demselben Zustand, wie zu Anfang des Versuches, und demgemäss ist auch der Wirkungskoeffizient ein anderer, d. h. die Grösse k ist eine Funktion der adsorbierten Menge.

Von Gasen ist bekannt, dass die letzten Teilchen beinahe mit unüberwindlicher Zähigkeit an der Oberfläche fester Körper haften; wie die adsorbierende Kraft abnimmt mit Zunahme der adsorbierten Menge, darüber liegen noch keine Messungen vor. Das gleiche gilt von den Lösungen; hier werden die Verhältnisse wohl noch komplizierter sein, da, wie aus der Adsorptionswärme hervorgeht, auch das Lösungsmittel an der Oberfläche verdichtet wird. Bei den verdünnten Lösungen, die fast ausschliesslich untersucht worden sind, kann man aber mit ziemlicher Annäherung die wirksame Masse des Lösungsmittels konstant und die wirksame Masse des gelösten Stoffes gleich der Konzentration setzen (siehe § 2). Die Versuche, namentlich die Tatsache, dass die letzten Teile des adsorbierten Stoffes auch bei Lösungen kaum von der Oberfläche zu entfernen sind, sprechen zugunsten der Vorstellung, dass auch in dieser Beziehung eine vollkommene Analogie zwischen

dem gelösten und gasförmigen Zustand besteht, d. h. die letztern Teilchen des adsorbierten Stoffes haften mit grösserer Zähigkeit an der Oberfläche als die andern. Der Gedanke liegt nahe, dass diese letztern Teilchen unmittelbar an der Oberfläche liegen, die andern befinden sich darüber, bilden eine zweite Schicht usw. Bei den letztern nimmt wegen der grössern Entfernung von der Oberfläche die adsorbierende Kraft ab.

Ich nehme also an, dass, wenn man Kohle oder irgend einen andern adsorbierenden Körper mit einem Gase zusammenbringt, dasselbe eine Reihe von Schichten an die Oberfläche bildet, die mit um so grösserer Zähigkeit angezogen werden, je näher sie der Oberfläche liegen. Die Mehrzahl der Moleküle des Gases schlagen sich direkt auf der Oberfläche nieder, andere befinden sich in der darauf folgenden Schicht, andere in der dritten usw. Die letztern werden, da ihre Entfernung von der Oberfläche eine grössere ist, mit geringerer Kraft zurückgehalten als die erstern. Infolgedessen werden, falls das Maximum der Adsorption noch nicht erreicht ist, sich mehr Moleküle in der ersten als in der zweiten und in dieser wieder mehr als in der dritten usw. befinden. Die Figur, in der die weissen Kreise die Moleküle des Gases bedeuten, gibt eine Vorstellung über die Verhältnisse.

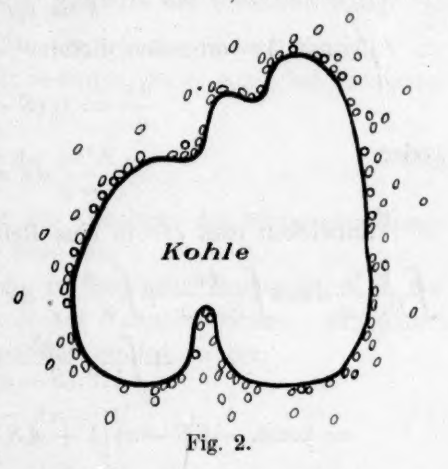


Fig. 2.

Bei den Lösungen ist der Zwischenraum zwischen den adsorbierten Molekülen durch Moleküle des Lösungsmittels erfüllt. Es ist einleuchtend, dass, wenn sich nach Eintritt des Gleichgewichtes[1]) mehr Moleküle des gelösten Stoffes oder des Gases auf der Oberfläche niedergeschlagen haben als in der zweiten Schicht, in dieser wieder mehr als in der dritten, dass dann der Wirkungskoeffizient um so mehr abnimmt, je grösser die bereits adsorbierte Menge ist.

Ich nehme also an, dass mit Zunahme der adsorbierten Menge der Wirkungskoeffizient k abnimmt, und zwar pro-

[1]) Es braucht wohl nicht besonders betont zu werden, dass das Gleichgewicht ein dynamisches ist. In der Zeiteinheit schlagen sich ebenso viel Moleküle auf der Oberfläche nieder, wie sich von der Oberfläche entfernen.

portional der Intensität des Wirkungskoeffizienten. Es gilt somit bei konstanter Kohlemenge:

$$dk = -A k dx, \tag{3}$$

wo A ein Proportionalitätsfaktor bedeutet. Durch Integration erhält man hieraus:

$$lk = -Ax + \text{konst.} \tag{4}$$

Wenn $x = 0$, hat k den grössten Wert k_0, also wird:

$$l\frac{k}{k_0} = -Ax$$

$$k = k_0 e^{-Ax}. \tag{5}$$

(5) mit (1) verbunden, liefert:

$$\frac{dx}{dc} = k_0 (S - x) e^{-Ax}, \tag{6}$$

oder:

$$\frac{e^{Ax}}{S-x} dx = k_0 dc.$$

Entwickelt man e^{Ax} in eine Reihe, so erhält man:

$$\int \frac{e^{Ax}}{S-x} dx = \int \frac{dx}{S-x} + \int \frac{Ax}{S-x} dx + \int \frac{A^2 x^2}{1.2.(S-x)} dx + \int \frac{A^3 x^3}{1.2.3(S-x)} dx + \ldots \tag{7}$$

$$= \text{konst.} - l(S-x)\left[1 + AS + \frac{A^2S^2}{1.2} + \frac{A^3S^3}{1.2.3} + \ldots\right] + A(S-x)\left[1 + AS + \frac{A^2S^2}{1.2} + \frac{A^3S^3}{1.2.3} + \ldots\right] + \ldots \tag{8}$$

$$= \text{konst.} - l(S-x) e^{AS} + A(S-x) e^{AS} + \ldots$$

Wenn die wirksame Menge $c = 0$ ist, ist $x = 0$, also ist:

$$0 = \text{konst.} - e^{AS} l S + e^{AS} AS. \tag{9}$$

(8) mit (9) verbunden, liefert:

$$e^{AS}\left[l\frac{S}{S-x} - Ax\right] = k_0 c. \tag{10}$$

Bei konstanter Kohlemenge sind S und A Konstanten, also ergibt sich durch Division mit e^{AS}:

$$l\frac{S}{S-x} - Ax = Kc. \tag{11}$$

Gleichung (11) stellt die Beziehung zwischen der adsorbierten Menge x und der wirksamen Menge c in der Lösung bei konstanter Kohlemenge dar.

Da für $x = S$, $l\frac{S}{S-x} = \infty$ ist, so muss, damit die Gleichung erfüllt bleibt, die wirksame Menge des gelösten Körpers unendlich werden können. Die wirksame Menge darf daher nicht gleich der Konzentration oder gleich dem Molverhältnis gesetzt werden, da beide unter allen Bedingungen endlich bleiben. Die Gleichung ist abgeleitet worden unter der Voraussetzung, dass die Menge des Lösungsmittels konstant bleibt, was bei Änderung der Konzentration niemals der Fall ist. Zu einem mit der Erfahrung übereinstimmenden Ausdruck gelangen wir, wenn wir nach dem Vorgange Raoults die wirksame Menge $\frac{n}{N}$ setzen, wo n die Anzahl Moleküle der gelösten Substanz und N die Anzahl Moleküle des Lösungsmittels bedeuten. Es ist somit bei konstanter Kohlemenge:

$$l\frac{S}{S-x} - Ax = K\frac{n}{N}. \tag{12}$$

Es ist zu beachten, dass dc die Zunahme der wirksamen Menge vor Eintritt des Gleichgewichtes bedeutet.

Bei verdünnten Lösungen, die im folgenden hauptsächlich in Betracht kommen, kann man für N das Volumen setzen. Bezeichnet ferner a die Gesamtmenge des gelösten Stoffes, so gilt:

$$l\frac{S}{S-x} - Ax = C\frac{a}{v}, \tag{13}$$

wo C eine Konstante bedeutet.

Die Gleichung lässt sich auch schreiben:

$$l\frac{S}{S-x} - Ax = C\frac{a-x}{v} + C\frac{x}{v}$$

$$l\frac{S}{S-x} - Bx = C\frac{a-x}{v}, \tag{13 a}$$

wo $B = A + \frac{C}{v}$ ist.

Da $\frac{a-x}{v}$ gleich der Konzentration c nach Eintritt des Gleichgewichtes st, so ergibt sich:

$$l\frac{S}{S-x} - Bx = Cc. \tag{14}$$

Für c kann man auch $\frac{n'}{N'}$ einführen, wo n' die Anzahl der Moleküle des gelösten Stoffes und N' die Anzahl der Moleküle des Lösungs-

mittels, beide gerechnet nach Eintritt des Gleichgewichtes bedeuten, und erhält:

$$l\frac{S}{S-x} - Bx = \lambda\frac{n'}{N'}. \qquad (15)$$

Sämtliche Formeln gelten nur bei konstanter Kohlemenge.

8. Prüfung der Adsorptionsisothermen.

Um die eben abgeleitete Formel zu prüfen, habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt. Zunächst teile ich eine Tabelle mit, welche beweist, dass die neue Formel meine frühern Beobachtungen gut wiedergibt.

In der nachfolgenden Tabelle bedeuten S die Sättigung, A die Konstante der Formel (13), c_1 die in 100 ccm der mit der Kohle in Berührung gestandenen Lösung nach Eintritt des Gleichgewichtes vorhandene Menge, c_2 die adsorbierte Menge; das Volumen war 100 ccm und wurde gleich 1 gesetzt. $\frac{c_2^4}{c_1}$ ist die Konstante der von mir früher benutzten Interpolationsformel. C ist die Konstante der Formel (13). Um zu zeigen, dass die Formel (2), (S. 712) die Beobachtungen nicht wiedergibt, teile ich unter k die nach dieser Formel berechneten Werte mit[1]).

Tabelle 7.

c_1	c_2	$\frac{c_2^4}{c_1}$	C	k
0·350	1·62	197	0·100	0·157
0·206	1·43	203	0·096	0·170
0·135	1·248	180	0·090	0·175
0·084	1·15	208	0·095	0·199
0·0365	0·93	205	0·093	0·222

$S = 1·92 \qquad A = 0·1803.$

Während k einen deutlichen Gang zeigt, bleibt C konstant. Man hätte leicht noch eine bessere Konstanz von C berechnen können, wenn man einen andern Wert für S der Rechnung zugrunde gelegt hätte. Ich habe aber mit Absicht diesen durch graphische Extrapolation gefundenen Wert beibehalten, da sonst die Formel drei aus den Beobachtungen zu berechnende Konstanten enthalten hätte.

Diese Beobachtungen dürfen aber nicht als ein Beweis für die Richtigkeit der Formel angesehen werden, denn es lassen sich sicherlich noch eine ganze Anzahl von anders gebauten Formeln mit zwei Konstanten aufstellen, welche die Beobachtungen wiedergeben. Ja, ich habe sogar mehrere Formeln mit nur einer Konstante berechnet, welche

[1]) Bei der Berechnung dieser und der folgenden Tabellen sind Briggische Logarithmen benutzt worden.

ebenfalls sich den Beobachtungen anschmiegen, nämlich die Formel $\frac{c_2^4}{c_1} =$ konst., ferner $\frac{1}{\sqrt{c}} l \frac{S}{S-x} =$ konst. Man erhält für die obige Beobachtungsreihe nach der letzten Formel die folgenden Werte für die Konstante: 1·36, 1·31, 1·34, 1·37, 1·43, im Mittel 1·36.

Um die Adsorptionsisotherme zu prüfen, mussten neue Beobachtungen angestellt werden, bei denen 1. der Wert der Sättigung festgestellt wurde, und 2. bei denen die Konzentrationen in viel höherm Masse variierten als bei den frühern Versuchen und bei denen von Freundlich.

Bei meinen frühern Versuchen war ich stets so verfahren, dass ich eine bestimmte Menge der Kohle mit der zu untersuchenden Lösung übergoss. Nachdem das Gleichgewicht eingetreten war, wurden 10 ccm herauspipettiert und durch Titration der Gehalt festgestellt. Darauf wurde die Lösung verdünnt und wiederum durch Titrieren der Gehalt festgestellt usw. Verfährt man auf diese Weise, so sind die Beobachtungsfehler sehr gross; denn da die adsorbierte Menge stets aus der Differenz aus dem ursprünglichen Gehalt und der noch in der Lösung befindlichen Konzentration berechnet wird, so ist, wenn man den Gehalt mit einem Fehler von 1 % bestimmt, der Fehler in der adsorbierten Menge ebenfalls 1 %, und zwar liegen beide Fehler nach der entgegengesetzten Seite. Verdünnt man die Lösung, so werden die Fehler, wie eine einfache Rechnung ergibt, immer grösser und grösser. Da ich bei den folgenden Versuchen den Gehalt um das 1000 fache variieren wollte, musste ich anders verfahren. Es wurde eine grosse Anzahl Flaschen mit der gleichen Menge Kohle beschickt und darauf mit einer Lösung von bekanntem Gehalt, und zwar stets mit 100 ccm versetzt. Der Betrag der Adsorption ergab sich jetzt direkt aus der Differenz der ursprünglichen Lösung und der mit der Kohle in Berührung gestandenen. Titriert wurden stets 20 bis 25 ccm, und zwar mehrere Male. Die Methode versagt, wenn die Kohle nicht homogen ist, das war aber, wie Vorversuche zeigten, der Fall. Kleine Fehler wurden durch die Hygroskopizität der Kohle verursacht; trotzdem so schnell als möglich gewogen wurde, konnte nicht vermieden werden, dass das Gewicht während des Wägens um mehrere Milligramm zunahm. Die Temperatur war während der Versuche konstant.

Es fragte sich, welche Lösungen am geeignetsten sind zur Prüfung der neuen Formel. Der gelöste Körper muss eine Reihe von Bedingungen erfüllen, nämlich 1. darf er sich nicht chemisch mit dem Lösungsmittel umsetzen, bzw. zersetzen; 2. er muss leicht löslich sein,

damit man das Maximum der Adsorption beobachten kann; 3. er darf bei der Verdünnung sein Molekulargewicht nicht verändern, da für jede Molekülgattung eine besondere Formel gilt, und schliesslich 4. muss er stark adsorbiert werden, da nur dann die Adsorption zuverlässig ermittelt werden kann. Ich weiss keinen einzigen Stoff, welcher alle diese Bedingungen erfüllt. Am geeignetsten erwiesen sich noch Jod- und Essigsäurelösungen. Bei den erstern kann man zwar bei gewöhnlicher Temperatur das Maximum der Adsorption nicht beobachten; man kommt ihm aber so nahe, dass man den Wert mit grosser Sicherheit graphisch extrapolieren kann. Höhere Temperaturen verboten sich wegen der Flüchtigkeit des Jods und chemischen Umsetzungen. Bei den Lösungen von Essigsäure in Wasser tritt zwar eine Dissociation ein, aber der Betrag ist nicht bedeutend. In den nachfolgenden Tabellen bedeuten c_1 den Gehalt in 100 ccm der Lösung, c_2 die adsorbierte Menge und C die Konstante der neuen Formel (13). Anstatt der Grösse $\frac{n}{N}$ habe ich den Rechnungen $\frac{a}{v}$ zugrunde gelegt, wobei wieder $v = 1$ gesetzt wurde.

Tabelle 8.

100 ccm Essigsäure mit 10 g Kohle aus Rohrzucker.

c_1	c_2	C_1	C
0·1980	0·3460	0·21	0·142
0·2364	0·3730	0·21	0·146
0·6895	0·5285	0·19	0·152
1·3180	0·636	0·18	0·153
1·5876	0·661	0·17	0·150
3·5380	0·794	0·17	0·159
6·224	0·817	0·19	0·116
10·35	0·859	—	—
19·77	0·882	—	—
34·26	0·90	—	—
43·64	0·86	—	—

$S = 0·88$ $A = 0·404$

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, ist C ziemlich konstant; die Abweichungen, welche regellos um einen Mittelwert schwanken, dürften von den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern herrühren. Die Beobachtungen bestätigen somit die Formel (13).

Unter C_1 steht die Konstante der Formel (14); auch dieser Wert erweist sich innerhalb der Beobachtungsfehler als konstant. Zur Berechnung von C_1 wurden die Konstanten $S = 0·88$ und $B = 0·506$ benutzt. Dass für C_1 und C nicht, wie zu erwarten war, dieselben Werte erhalten wurden, rührt daher, dass je nach den Beobachtungen,

welche man zur Berechnung von B, bzw. A benutzt, man etwas abweichende Werte erhielt, die von grossem Einfluss auf K_1, bzw. C sind. Da nach (13a) $B = A + \frac{c}{v}$ ist, so hätte $B = 0{\cdot}404 + 0{\cdot}15 = 0{\cdot}554$ sein müssen, während der Wert $B = 0{\cdot}506$ der Rechnung zugrunde gelegt worden ist. Die Differenz rührt, wie eben erwähnt, daher, dass zur Berechnung von A und B verschiedene Beobachtungen benutzt worden sind.

Tabelle 9.

100 ccm Essigsäure mit 10 g gereinigter Tierkohle.

c_1	c_2	C
0·0437	0·2011	0·073
0·1894	0·4906	0·073
1·2092	1·1909	0·070
1·881	1·4178	0·070
3·177	1·6760	0·066
5·086	1·9605	0·069
13·630	2·370	0·070
14·386	2·471	—
21·515	2·560	—
32·06	2·439	—
38·89	2·500	—
	Mittel	0·070

$S = 2{\cdot}48$ $B = 0{\cdot}1670$

Tabelle 10.

Lösung von Jod in Benzol (100 ccm) mit 2 g Tierkohle.

c_1	c_2	C
0·00032	0·0683	0·12
0·0655	0·2640	0·12
0·0951	0·3641	0·16
0·1238	0·3972	0·16
0·4154	0·5758	0·12
0·591	0·6540	0·12
1·194	0·8287	0·12
2·019	1·0144	0·13
2·809	1·1052	0·13
	Mittel	0·13

S[1] $= 1{\cdot}36$ $B = 0{\cdot}3275$

Wie aus diesen Reihen hervorgeht, ist die Grösse C ziemlich konstant. Die Abweichungen, welche regellos um einen Mittelwert schwanken, dürften auf die unvermeidlichen Versuchsfehler zurückzuführen sein, die bei allen Adsorptionsbestimmungen verhältnismässig gross sind.

[1]) Durch graphische Extrapolation gewonnen.

Um einen Anhaltspunkt zu gewinnen, welchen Einfluss die Beobachtungsfehler auf die Grösse C haben, möge im folgenden die Rechnung durchgeführt werden unter der Voraussetzung, dass die Fehler 1 % betragen. In Wirklichkeit sind sie, wie aus den Werten für das Maximum hervorgeht, noch grösser. Wie auf S. 717 mitgeteilt, sind die Versuche so angestellt worden, dass eine Lösung von Essigsäure in Wasser (Lösung A) hergestellt wurde, deren Gehalt durch Titration bestimmt wurde. Darauf wurde dieselbe Lösung mit der Kohle behandelt und nach Eintritt des Gleichgewichts wieder analysiert (Lösung B). Nehmen wir an, dass der wahre Gehalt der Lösung A 6 g in 100 ccm sei, bei der Analyse wäre aber ein Fehler von 1 % gemacht und der Gehalt zu 6·06 g bestimmt; nehmen wir ferner an, dass der wahre Gehalt der Lösung B 4 g in 100 ccm sei, so dass also die Adsorption 2 g beträgt; bei der Analyse sei wieder ein Fehler von 1 % gemacht und der Gehalt zu 3·96 g gefunden, so ergibt sich die Adsorption zu $6{\cdot}06 - 3{\cdot}96 = 2{\cdot}1$, also zu 5 % falsch. Wenn man die Rechnung mit den letzten Werten durchführt, so erhält man, wenn $S = 2{\cdot}48$ und $B = 0{\cdot}1670$ (Tabelle 9) ist, für C die Zahl 0·117, während, wenn man die wahren Werte der Konzentration und Adsorption in die Formel einsetzt, sich für C 0·0948 ergibt. Ein Fehler von 1 % bei der Ermittlung des Gehalts der Lösung kann also einen Fehler im Werte von C von ca. 20 % bewirken. Man erkennt hieraus, welchen grossen Einfluss schon kleine Fehler bei der Bestimmung des Gehalts der Lösung haben. Berücksichtigt man dies, so dürfte die Konstanz der Werte von C in den vorhergehenden Tabellen genügend sein.

Wie aus der letzten Rechnung hervorgeht, kommt es, um zuverlässige Werte für C zu erhalten, hauptsächlich darauf an, den Gehalt der Lösungen mit möglichster Genauigkeit zu bestimmen. Ich habe daher versucht, die Analysenfehler noch kleiner zu machen, und zwar dadurch, dass ich den Gehalt gewichtsanalytisch feststellte. Um andere Fehler zu eliminieren, wurde die Kohle nochmals gründlich gereinigt. Zu dem Zwecke wurde sie vier Wochen mit konz. Salpetersäure, der etwas Salzsäure zugesetzt war, digeriert, darauf mit destilliertem Wasser so lange behandelt, bis Silbernitrat mit dem Waschwasser keine Trübung mehr gab. Der Aschegehalt der Kohle aus Rohrzucker war verschwindend, die der Tierkohle blieb sehr gross. Um die Kohle zu prüfen, wurden 5 g mit 100 ccm Wasser längere Zeit digeriert und darauf die Leitfähigkeit des Wassers untersucht. Wenn auch die Leitfähigkeit zunahm, so war sie doch noch geringer als die von gewöhnlichem destillierten Wasser. Die Kohle wurde nach dem Trocknen gemischt

und in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Gewogen wurde stets in verschlossenen Gefässen, damit sie möglichst wenig Wasser anzog. Alle Lösungen wurden gewogen und gewichtsanalytisch der Gehalt bestimmt. Um einen Anhaltspunkt zu gewinnen, wie gross die Fehler sind, wurden stets zwei Flaschen mit derselben Kohlenmenge und derselben Lösung beschickt. Alle Analysen sind mindestens zweimal ausgeführt, so dass also die adsorbierte Menge sich aus mindestens vier Analysen ergab. Die Temperatur war konstant und betrug 14°. Durch Vorversuche überzeugte ich mich, dass die Essigsäure die Kohle nicht angriff; eine chemische Zersetzung fand auch nicht statt, denn als das Gleichgewicht eingetreten war, blieb es längere Zeit erhalten.

In der folgenden Tabelle steht unter Nr. die Nummer der Lösung, unter M die angewandte Kohlemenge, unter G die Gesamtmenge der Lösung, unter A die aus der Lösung für die Analyse herauspipettierte und abgewogene Menge, unter c_1 der Gehalt an Essigsäure in 100 g Lösung, unter c_2 die adsorbierte Menge. Die ursprünglichen Lösungen, die also mit Kohle noch nicht in Berührung gestanden hatten, sind dadurch gekennzeichnet, dass unter M und G die Zahlen fehlen. Wegen der Hygroskopizität der Kohle wurden nicht genau 10 g Kohle abgewogen.

Tabelle 11.

Essigsäure mit Kohle aus Rohrzucker.

Nr.	M	G	A	c_1	c_2
I	—	—	26·0212	31·185	—
	—	—	26·0015	31·154	—
	9·9945	163·72	25·9255	30·62	0·8979
	9·9945	163·72	25·9710	30·62	0·8957
	10·0130	155·88	25·6885	30·607	0·8759
	10·0130	155·88	25·9605	30·561	0·9476
II	—	—	25·9660	29·987	—
	—	—	25·9585	29·977	—
	9·9945	151·46	25·1995	29·465	0·8852
	9·9945	151·46	25·9389	29·304	0·9291
	10·02	138·42	25·8714	29·416	0·8844
	10·02	138·42	25·9195	29·332	0·9077
III	—	—	25·8255	26·337	—
	—	—	25·8444	26·355	—
	10·0271	133·62	25·7585	25·69	0·8821
	10·0271	133·62	25·8114	25·69	0·8785
	9·9600	149·44	25·7171	25·75	0·8971
	9·9600	149·44	25·7157	25·77	0·8675

Nr.	M	G	A	c_1	c_2
IV	—	—	25·5286	17·216	—
	—	—	25·5575	17·215	—
	10·3974	158·64	25·4961	16·641	0·9121
	10·3974	158·64	25·5305	16·637	0·9182
	10·3339	147·19	25·4185	16·560	0·9642
	10·3339	147·19	25·3825	16·566	0·9572
V	—	—	25·4153	13·267	—
	—	—	25·4157	13·287	—
	10·3025	151·56	25·2287	12·632	0·9795
	10·3025	151·56	25·3310	12·637	0·9712
	10·1535	157·48	25·3275	12·658	0·9768
	10·1535	157·48	25·3430	12·669	0·9659
VI	—	—	25·2871	9·764	—
	—	—	25·2530	9·789	—
	10·7575	165·79	25·1835	9·185	0·9799
	10·7575	165·79	25·3300	9·203	0·9506
	10·001	146·30	25·272	9·152	0·9123
	10·001	146·30	25·178	9·163	0·8972
VII	—	—	25·0505	6·168	—
	—	—	25·0731	6·162	—
	10·0050	149·0	25·0072	5·602	0·8383
	10·0050	149·0	25·0134	5·577	0·8261
	10·0675	150·64	25·0780	5·611	0·8353
	10·0675	150·64	25·0021	5·616	0·8268
VIII	—	—	25·0500	4·327	—
	—	—	25·0585	4·308	—
	10·140	144·47	25·0895	3·747	0·822
	10·140	144·47	24·9620	3·750	0·819
	10·1125	146·29	25·3911	3·753	0·819
	10·1125	146·29	24·9525	3·756	0·822
IX	—	—	25·0090	4·297	—
	—	—	25·1080	4·306	—
	10·5825	156·75	24·3899	3·764	0·8426
	10·5825	156·75	25·1745	3·766	0·8495
	10·5175	152·44	25·1831	3·752	0·8392
	10·5175	152·44	24·962	3·761	0·8242
X	—	—	24·9242	1·581	—
	—	—	24·9674	1·579	—
	10·5024	151·14	24·9620	1·182	0·6011
	10·5024	151·14	24·8490	1·159	0·6363
	10·5125	146·06	24·9580	1·152	0·626
	10·5125	146·06	24·7155	1·154	0·621
XI	—	—	24·9580	0·4243	—
	—	—	24·9845	0·4227	—
	10·0700	151·17	25·2971	0·2090	0·3242

Nr.	M	G	A	c_1	c_2
	10·0700	151·17	24·9656	0·2083	0·3253
	10·0435	155·01	25·0155	0·2139	0·3249
	10·0435	155·01	24·9610	0·2153	0·3227
XII	—	—	24·9623	0·1237	—
	—	—	21·8848	0·1252	—
	10·0205	138·48	24·9320	0·03599	0·1225
	10·0205	138·48	24·9417	0·03597	0·1225
	10·0580	151·61	24·9220	0·03823	0·1306
	10·0580	151·61	24·9432	0·03852	0·1302
XIII	—	—	24·9245	0·1013	—
	—	—	24·9345	0·1010	—
	10·4225	161·21	24·9663	0·03244	0·11086
	10.4225	161·21	24·9403	0·03184	0·11183
	10·4225	161·21	24·9436	0·03215	0·11132
	10·5025	143·79	24·8072	0·03233	0·0990
	10·5025	143·79	24·9508	0·03214	0·0983
XIV	—	—	24·9280	0·04332	—
	—	—	24·9221	0·04397	—
	10·1295	155·15	24·9335	0·00987	0·0524
	10·1295	155·15	24·9320	0·00955	0·0529
	10·3325	152·07	24·9124	0·00797	0·0542
	10·3325	152·07	24·9184	0·00765	0·0547
	10·3325	152·07	24·9192	0·00828	0·0538

Es wurden nun die Mittelwerte der Konzentration jeder einzelnen Lösung gebildet und die adsorbierte Menge auf 10 g Kohle umgerechnet. In der nachfolgenden Tabelle stehen die Mittelwerte der Konzentration unter c_1; n'/N' bedeutet das Verhältnis der Moleküle des gelösten Körpers zu denen des Lösungsmittels; c_2 ist die auf 10 g umgerechnete adsorbierte Menge, λ ist die Konstante der Formel (15) und C die der Formel (13).

Tabelle 12.

c_1	Mittel	n'/N'	c_2	Mittel	λ	C
30·62 30·58	30·60	0·13722	0.8973 0·9105	0·9039	—	—
29·38 29·37	29·375	0·12478	0·9077 0·8960	0·9019	—	—
25·69 25·76	25·73	0·10417	0·8779 0·8859	0·8819	—	—
16·64 16·56	16·60	0·05971	0·8801 0·9297	0·9049	—	—
12·63 12·66	12·65	0·04345	0·9467 0·9585	0·9526	—	—
9·194 9·157	9·175	0·03031	0·8972 0·9048	0·9010	—	—

c_1	Mittel	n'/N'	c_2	Mittel	λ	C
5·590 5·613	5·602	0·01780	0·8318 0·8254	0·8284	—	—
3·748 3·755	3·752	0·01170	0·8094 0·8117	0·8105	51·5	0·155
3·762 3·757	3·759	0·01171	0·7997 0·7908	0·7952	47·5	0·142
1·170 1·153	1·161	0·003524	0·5891 0·5868	0·5879	52·4	0·147
0·2086 0·2146	0·2116	0·0006362	0·3224 0·3224	0·3224	57·3	0·155
0·03597 0·03838	0·0372	0·0001118	0·1222 0·1297	0·1259	57·0	0·139
0·03214 0·03223	0·03217	0·0000965	0·1068 0·0945	0·1006	54·4	0·130
0·00971 0·00797	0·00884	0·0000265	0·05196 0·05250	0·05223	55·5	0·135

$S = 0{\cdot}9052$. $B = 0{\cdot}4660$. $A = 0{\cdot}3368$.

Überblickt man die Reihe c_2, d. h. die durch 10 g Kohle adsorbierte Menge, so zeigen sich zwischen den zwei zusammengehörigen Zahlen recht beträchtliche Differenzen. Hieraus lässt sich entnehmen, dass auch bei diesem neuen Verfahren die Beobachtungsfehler gross sind. Dieselben rühren zum Teil von Analysenfehlern her, zum Teil sind sie auch durch die Inhomogenität der Kohle bedingt. Trotzdem die letztere sorgsam gemischt war, adsorbiert, wie der Vergleich zwischen zwei Flaschen, welche Lösungen von derselben Konzentration enthielten, die eine Kohle mehr, die andere weniger. Dasselbe Resultat zeigen auch die für das Maximum der Adsorption gefundenen Werte, welche zwischen 0·8801 und 0·9467 (vgl. Tabelle 12) schwanken.

Welchen Einfluss diese Beobachtungsfehler auf die Konstante C haben, ist bereits auf S. 720 auseinandergesetzt worden. Zieht man dies in Betracht, so wird man die für C gefundenen Werte wohl für genügend konstant halten. Ich glaube, dass die von mir gefundenen Zahlen für die Adsorption die zuverlässigsten sind, welche bisher veröffentlicht worden sind. Bevor es aber gelingt, die Kohle völlig homogen zu machen, und ferner die adsorbierte Menge direkt zu bestimmen, scheint es mir ausgeschlossen zu sein, die Beobachtungsfehler herabzudrücken.

Es wurden in ähnlicher Weise Versuche mit Tierkohle gemacht. Dieselbe war sorgfältig gereinigt. Über die erhaltenen Resultate gibt die nachfolgende Tabelle Auskunft.

Tabelle 13.

Essigsäure mit Tierkohle.

Nr.	M	G	A	c_1	c_2
I	—	—	26·2574	49·2451	—
	—	—	26·2840	49·1611	—
	—	—	26·2352	49·2182	—
	10·012	104·61	26·3013	47·7422	1·5336
	10·012	104·61	26·2640	47·5973	1·6852
	10·0922	105·65	26·4051	47·7932	1·4951
	10·0922	105·65	26·2418	47·7645	1·5234
II	—	—	25·9273	35·0081	—
	—	—	25·9217	35·0000	—
	10·0041	106·64	25·6437	33·6570	1·4368
	10·0041	106·64	25·5540	33·6870	1·3947
	10·0340	103·44	24·4708	33·6693	1·3809
	10·0340	103·44	26·3180	33·6501	1·4008
III	—	—	25·7620	25·8481	—
	—	—	25·7535	25·7700	—
	9·9019	107·69	25·8200	24·530	1·3767
	9·9019	107·69	25·7552	24·415	1·4613
	9·931	89·42	25·7531	24·232	1·3943
	9·931	89·42	25·7400	24·244	1·3933
IV	—	—	25·6300	20·934	—
	—	—	25·6235	20·865	—
	9·958	107·97	25·6030	19·748	1·243
	9·958	107·97	25·1414	19·714	1·281
	9·908	105·05	25·6160	19·683	1·2785
	9·908	105·05	25·4923	19·685	1·2760
V	—	—	25·4516	15·381	—
	—	—	25·4534	15·398	—
	9·956	99·15	25·4140	14·224	1·156
	9·956	99·15	25·3830	14·223	1·157
	9·996	97·55	25·3931	14·1990	1·133
	9·996	97·55	25·9164	14·2054	1·155
VI	—	—	25·0856	5·4772	—
	—	—	25·1110	5·4598	—
	9·9302	101·87	25·0885	4·7831	0·6983
	9·9302	101·87	25·0636	4·7639	0·7177
	9·942	102·01	25·0910	4·7706	0·7119
	9·942	102·01	25·1505	4·7631	0·7195
VII	—	—	24·9700	2·2260	—
	—	—	24·9945	2·2238	—
	10·169	98·09	24·8466	1·7866	0·4300
	10·169	98·09	24·9975	1·7872	0·4294
	9·919	102·36	24·7792	1·8106	0·4241
	9·919	102·36	24·9870	1·8107	0·4240

Nr.	M	G	A	c_1	c_2
VIII	—	—	24·9470	0·8192	—
	—	—	24·9500	0·8212	—
	9·918	105·12	24·9740	0·6294	0·2053
	9·918	105·12	24·9284	0·6260	0·2041
	9·927	102·2	24·7220	0·6313	0·1931
	9·927	102·2	25·0325	0·6272	0·1972
IX	—	—	24·9384	0·3329	—
	—	—	24·9331	0·3340	—
	9·97	98·18	24·9800	0·2371	0·0946
	9·97	98·18	24·8985	0·2389	0·0929
	9·936	102·78	24·9352	0·2424	0·0937
	9·936	102·78	24·9195	0·2414	0·0945
X	—	—	24·9235	0·1236	—
	—	—	24·8932	0·1228	—
	10·095	98·33	24·9940	0·0734	0·0483
	9·971	101·55	24·9835	0·0928	0·0309

Es wurden nun in ähnlicher Weise wie vorher die Mittelwerte der Konzentration und der adsorbierten Menge gebildet und die adsorbierte Menge auf 10 g Kohle umgerechnet. Die Anordnung der nachfolgenden Tabelle ist genau so wie die Tabelle 12.

Tabelle 14.

c_1	Mittel	n'/N'	c_2	Mittel	λ
47·6698 47·7789	47·7244	0·26765	1·6071 1·5100	1·5522	—
33·6720 33·6596	33·6658	0·1523	1·4152 1·3860	1·4006	—
24·472 24·238	24·355	0·09659	1·4331 1·4035	1·4183	—
19·731 19·684	19·707	0·07363	1·2673 1·2887	1·2782	8·29
14·2235 14·2022	14·2135	0·04970	1·1616 1·1445	1·1530	8·01
4·7735 4·7668	4·7702	0·01503	0·7130 0·7199	0·7164	7·88
1·7869 1·8106	1·7988	0·005495	0·4226 0·4275	0·4250	8·31
0·6255 0·6292	0·6273	0·001894	0·2064 0·1960	0·2012	8·05
0·2380 0·2419	0·2450	0·0007385	0·0940 0·0947	0·0943	8·07
0·0734 0·0928	0·0831	0·0002495	0·0478 0·0310	0·0394	9·03

$S = 1·4570.$ $B = 0·245.$

Die Konstanz von λ dürfte wohl genügend sein.

Um die Gleichung noch auf andere Weise zu prüfen, habe ich ebenso wie im vorhergehenden Paragraphen eine Reihe von Versuchen mit 20 g Kohle aus Rohrzucker gemacht. Da ich nicht so viel gereinigte Kohle besass, um alle Versuche doppelt zu machen, musste ich mich begnügen, jedesmal nur eine Flasche mit Kohle zu beschicken. Die erneuerte Reinigung der Kohle hätte, abgesehen davon, dass sie sehr viel Zeit beansprucht hätte, nur ein Präparat geliefert, das sich sicherlich von dem vorher benutzten unterschieden hätte; und hätte ich daher die frühern Versuche nicht zum Vergleich heranziehen können. Die Analysen, welche mehrfach angeführt worden sind, stehen in der nachfolgenden Tabelle verzeichnet.

Tabelle 15.

Nr.	M	G	A	c_1	c_2
I	—	—	26·0042	36·214	—
	—	—	25·9820	36·187	—
	—	—	25·9354	36·381	—
	19·9935	156·62	25·9534	35·244	1·638
	19·9935	156·62	25·9388	35·0154	1·996
II	—	—	25·7001	24·599	—
	—	—	25·6300	24·647	—
	19·9975	153·96	26·0620	23·484	1·7528
	19·9975	153·96	25·6468	23·482	1·7564
III	—	—	25·2750	11·729	—
	—	—	25·2173	11·746	—
	19·9985	153·01	25·2181	10·5523	1·8134
	19·9985	153·01	25·2378	10·5540	1·8101
IV	—	—	25·1035	6·8259	—
	—	—	25·0991	6·8768	—
	—	—	25·0750	6·8436	—
	19·9954	152·43	25·0737	5·7628	1·6554
	19·9954	152·43	25·0555	5·7670	1·6490
V	—	—	25·0425	4·7951	—
	—	—	25·0272	4·7904	
	20·0165	152·37	25·0115	3·8074	1·5015
	20·0165	152·37	25·0596	3·8077	1·5011
VI	—	—	24·9003	2·4684	—
	—	—	19·8427	2·4713	—
	20·0074	149·98	24·8203	1·6509	1·2283
	20·0074	149·98	24·9471	1·6459	1·2358
VII	—	—	25·9433	1·744	—
	—	—	24·9353	1·739	—
	—	—	24·9630	1·812	—
	20·0114	148·62	24·9080	1·1196	0·9593
	20·0114	148·62	25·5710	1·1122	0·9694
	20·0114	148·62	24·9272	1·1131	0·9693

Nr.	M	G	A	c_1	c_2
VIII	—	—	24·8640	0·8621	—
	—	—	24·9411	0·8566	—
	—	—	24·8416	0·8581	—
	20·0067	149·48	25·0165	0·3633	0·7409
	20·0067	149·48	24·9437	0·3596	0·7464
IX	—	—	24·9330	0·6813	—
	—	—	24·8925	0·6776	—
	20·0515	148·06	24·8984	0·2675	0·6098
	20·0515	148·06	24·8726	0·2630	0·6164
X	—	—	24·8508	0·2585	—
	—	—	24·9580	0·2583	—
	—	—	23·7828	0·2577	—
	19·9990	150·32	25·3472	0·06798	0·2856
	19·9990	150·32	25·1370	0·06444	0·2909
	19·9990	150·32	25·1255	0·06478	0·2904

Durch Bildung der Mittelwerte und Umrechnung auf 20 g Kohle wurde die nachfolgende Tabelle erhalten.

Tabelle 16.

c_1	$\frac{n'}{N'}$	c_2	λ	C
35·0154	0·16165	1·7786	—	—
23·4830	0·09207	1·7548	—	—
10·5531	0·03539	1·8160	—	—
5·7649	0·01835	1·6026	—	—
3·8076	0·01188	1·5000	—	0·112
1·6484	0·005028	1·2318	52·4	0·119
1·1149	0·003383	0·9655	35·2	0·100
0·3615	0·001088	0·7433	59·8	0·120
0·2652	0·000798	0·6115	54·5	0·113
0·0657	0·000197	0·2889	55·9	0·104

$S = 1·7829 \quad B = 0·2276 \quad A = 0·1370$

Auch hier zeigt sich C wieder konstant.

Die Konstanten der Formel S, A und C sind, wie zu erwarten, abhängig von der angewandten Kohlenmenge. Da die Oberfläche proportional ist der Kohlenmenge, so muss $\frac{S}{M}$ konstant sein. Dies ist auch tatsächlich der Fall, denn aus Tabelle 12, wo die Kohlenmenge 10 g betrug, erhält man für $\frac{S}{M}$:

$$\frac{0·9052}{10} = 0·09052,$$

und aus Tabelle 16, wo die Kohlenmenge 20 g betrug:

$$\frac{1{\cdot}7829}{20} = 0{\cdot}08915.$$

Für C erhält man als Mittelwert aus Tabelle 12:

	0·142
und aus Tabelle 16:	0·111
und für A aus Tabelle 12:	0·3368
und aus Tabelle 16:	0·1370.

Die Beobachtungen sind nicht zahlreich genug, um die Beziehung zwischen A, bzw. C und S abzuleiten. Dazu kommt, dass ich einige Bedenken trage, die beiden Beobachtungsreihen miteinander zu vergleichen, denn wenn auch die Kohle in beiden Fällen dieselbe war, so waren zwischen den beiden Beobachtungsreihen mehrere Monate verstrichen, so dass möglicherweise die Kohle etwas Feuchtigkeit angezogen hat, wodurch der Wert der Konstanten sich geändert haben kann. Es soll meine nächste Aufgabe sein, die Beobachtungen mit stark wechselnder Kohlenmenge anzustellen.

Bis dahin müssen wir uns begnügen, den folgenden Schluss aus den Versuchen zu ziehen. Die Adsorptionsisotherme:

$$l\,\frac{S}{S-x} - Ax = K\left(\frac{n}{N}\right) = C\left(\frac{a}{v}\right)$$

gibt die Beobachtungen bei konstanter Kohlenmenge wieder. S ist direkt proportional der Kohlenmenge, C und A sind vorläufig noch nicht festgelegte Funktionen der angewandten Kohlenmenge.

9. Zusammenhang zwischen der neuen und der Kroekerschen Formel.

Die Kroekersche Gleichung lässt sich auf folgende Weise ableiten: Ändert sich die Menge des gelösten Stoffs, so ist:

$$dx = K(S-x)\,e^{-Ax}\,d\left(\frac{a}{v}\right).$$

Fügt man zu dieser Lösung Kohle, welche noch nicht zur Adsorption gedient hat, bei der also die freie, d. h. von adsorbierter Substanz nicht bedeckte Oberfläche proportional S oder M ist, so ist:

$$dx = K(S-x)\,e^{-Ax}\,d\left(\frac{a}{v}\right) + \lambda\,\frac{a-x}{v}\,dM.$$

Bei konstantem $\frac{a}{v}$ ist also:

$$dx = \lambda\,\frac{a-x}{v}\,dM$$

die Kroekersche Gleichung.

Sie gilt, wie aus der Ableitung hervorgeht, nur bei konstantem $\left(\frac{a}{v}\right)$, wie schon Freundlich[1]) gefunden hat. Integriert, gibt sie:

$$ln \frac{a}{a-x} = \lambda M,$$

wo λ also auch eine Funktion von $\frac{a}{v}$ ist.

Die neue Gleichung gibt die Beziehung zwischen Konzentration und Adsorption. Die Konstanten in ihr hängen von der Menge der angewandten Kohle ab. Durch partielle Differentiation von x nach S bei konstantem $\frac{a}{v}$ muss man daher die Kroekersche Gleichung erhalten. Leider lässt sich dies vorläufig noch nicht ausführen, da wir die Beziehung zwischen den Konstanten der Formel und S nicht kennen (siehe S. 729).

10. Adsorption von zwei gleichzeitig gelösten Stoffen.

Bei der Ableitung der Formel habe ich keine Rücksicht auf das Lösungsmittel genommen. Wollen wir uns ein vollständiges Bild über das Wesen der Adsorption machen, müssen wir noch aufklären, welche Rolle das Lösungsmittel bei dem Vorgang spielt.

Zu diesem Zweck habe ich noch eine Anzahl von Versuchen gemacht, bei denen zwei in einem Lösungsmittel gleichzeitig gelöste Stoffe von Kohle adsorbiert wurden. Da man von diesem stets den einen als Lösungsmittel, den andern als gelösten Stoff ansehen kann, so hoffte ich, auf diese Weise die Verhältnisse etwas aufzuklären.

Von Weppen[2]) ist nachgewiesen, dass Kohle, welche bereits zu Fällungen gedient hat, noch imstande ist, andere Stoffe zu adsorbieren. Eine Sublimatlösung z. B., welche mit einem Überschuss von Kohle behandelt war, bis sich kein Quecksilberchlorid nachweisen liess, adsorbierte noch Kupfervitriol, sodann Eisenvitriol und war alsdann noch imstande, Kupfervitriol und Sublimat aufzunehmen.

Wegen der chemischen Umsetzungen, welche zwischen den Stoffen, die Weppen zu seinen Versuchen benutzte, vor sich gehen, und hydrolytischen Spaltungen — die Salze wurden häufig von Kohle nicht unzersetzt aufgenommen — liegen die Verhältnisse ausserordentlich verwickelt. Einfache Beziehungen waren zu erwarten, wenn man solche Stoffpaare untersuchte, bei denen chemische Reaktionen ausgeschlossen

[1]) Loc. cit. S. 395.

[2]) Lieb. Ann. **55**, **241** (**1845**) und **59**, **354** (**1846**).

waren; ferner musste der Gehalt an den beiden adsorbierten Stoffen leicht ermittelt werden können.

Als gelöste Stoffe wählte ich Jod und eine Säure, die sich leicht titrieren lassen. Es wurde nun folgendermassen verfahren. Zunächst wurde die Adsorption des Jods, dann in einer andern Lösung die der Säure bestimmt. Hierauf wurde eine Lösung untersucht, die gleichzeitig Säure und Jod enthielt. Man konnte dann aus den vorher ermittelten Daten leicht berechnen, um wieviel die Adsorptionsfähigkeit für Säure durch Hinzufügen des Jods verändert worden war.

I. Adsorption von Lösungen in Chloroform.

a. Adsorption von Jod in Chloroform durch 3 g Kohle.

c_1	c_2
0·568	1·062
0·361	1·048
0·221	1·043
0·153	1·033
0·109	1·007

b. Adsorption von normaler Essigsäure in Chloroform als Ausgangslösung durch 3 kg Kohle.

c_1	c_2
5·665	0·3350
3·492	0·3276
2·330	0·3204
1·490	0·3174

Es wurde nun in die normale Essigsäurelösung eine abgewogene Menge Jod und 3 g Kohle gebracht. Nachdem sich das Gleichgewicht hergestellt hatte, wurde titriert. 100 ccm normale Essigsäure enthielten 1·5002 g Jod. Es wurde adsorbiert: Jod 0·479 g und Essigsäure 0·264 g; der Gehalt in 100 ccm an Jod betrug 1·021 g, der Gehalt an Essigsäure 5·736g. Aus den obenstehenden Beobachtungen für die Adsorption von Jod und Essigsäure wurde durch graphische Interpolation festgestellt, wie gross die Adsorption hätte sein müssen, wenn der Gehalt der Lösungen 1·021 g Jod, bzw. 5·736 g Essigsäure betragen hätte. Es ergab sich: An Essigsäure hätte adsorbiert werden müssen 0·34 g, an Jod 1·07 g. Tatsächlich war adsorbiert 0·264 g Essigsäure und 0·479 g Jod, also bedeutend weniger. Es hat also die aufgenommene Essigsäure die Adsorptionsfähigkeit der Kohle gegenüber dem Jod und umgekehrt das Jod die Adsorptionsfähigkeit gegenüber der Essigsäure vermindert; dadurch, dass 0·264 g Essigsäure adsorbiert wurden, waren $1·07 - 0·479 = 0·582$ g Jod verdrängt worden. Bei der gewählten Konzentration setzt also ein Teil Essigsäure die Adsorptionsfähigkeit der Kohle für Jod um ungefähr die Hälfte herab.

In ganz ähnlicher Weise wurden die Versuche mit der gereinigten Kohle angestellt:

a. Adsorption von Jod in Chloroform durch 3 g gereinigte Kohle.

c_1	c_2
0·821	1·021
0·507	1·019
0·359	0·990
0·227	0·982
0·117	0·971

b. Adsorption von normaler Essigsäure als Ausgangslösung durch 3 g gereinigte Kohle.

c_1	c_2
5·774	0·226
3·560	0·219
2·280	0·216
1·515	0·208
1·040	0·206

In 100 ccm normaler Essigsäure wurden 1·824 g Jod gelöst und das Ganze mit 3 g Kohle versetzt. Es wurde adsorbiert an: Essigsäure 0·192 g bei einem Gehalt von 5·808 g in 100 ccm, Jod 0·676 g bei einem Gehalt von 1·148 in 100 ccm.

Um die gegenseitige Beeinflussung zu ermitteln, wurde die Rechnung in genau der gleichen Weise, wie oben ausführlich beschrieben, durchgeführt. Aus der graphischen Interpolation ergab sich, dass bei der Konzentration von 1·148 g Jod in 100 ccm 1·023 g Jod adsorbiert werden; der Versuch ergab, dass nach Hinzufügung von Essigsäure nur 0·676 g adsorbiert wurden. Durch Hinzufügung der Essigsäure ist also die Aufnahmefähigkeit der Kohle für Jod herabgesetzt und umgekehrt, und zwar waren durch Hinzufügen von Essigsäure $1·023 - 0·676 = 0·347$ g Jod verdrängt. Das Verhältnis ist $0·347 : 0·192 = 1·82$, nahezu dasselbe wie im vorhergehenden Fall.

Die Versuche wurden in ähnlicher Weise mit 6 g Kohle wiederholt:

a. Adsorption einer normalen Essigsäure-Chloroformlösung als Ausgangslösung durch 6 g Kohle.

c_1	c_2
5·549	0·451
3·387	0·443
2·273	0·435
1·162	0·419

b. Adsorption einer Lösung von Jod in Chloroform durch 6 g Kohle.

c_1	c_2
0·4873	1·7736
0·1145	1·7112
0·0937	1·5994

In 100 ccm normaler Essigsäure wurde Jod gelöst und die Adsorption beider durch 6 g Kohle festgestellt. Es wurde adsorbiert an:

Essigsäure 0·246 g bei einem Gehalt von 5·754 g in 100 ccm.

Jod 1·4036 g bei einem Gehalt von 0·2922 g in 100 ccm.

Es wurde also wiederum weniger Jod und Essigsäure adsorbiert als in den Lösungen, die nur Jod, bzw. Essigsäure enthielten.

Bei einem Gehalt von 0·2922 g hätte, falls keine Essigsäure vorhanden gewesen wäre, 1·7522 g Jod adsorbiert werden müssen. Es ist aber nur 1·4036 g adsorbiert, also ist durch die Aufnahme von 0·246 g Essigsäure 0·3486 g adsorbiertes Jod gewissermassen verdrängt worden. Ebenso setzt wieder das aufgenommene Jod die Adsorptionsfähigkeit der Kohle gegenüber Essigsäure herab.

Da Jod in der Wärme Eisessig angreift, es somit nicht ausgeschlossen erschien, dass in den Lösungen unter dem katalytischen Einfluss der Kohle chemische Umsetzungen vor sich gegangen waren, so habe ich die Versuche in anderer Weise kontrolliert. Zu 100 ccm einer Lösung von Chloroform, welche 10·10 g Essigsäure enthielt, wurden 10 g Kohle aus Rohrzucker gebracht. Nachdem das Gleichgewicht sich eingestellt hatte, ergab sich, dass 0·88 g adsorbiert waren bei einem Gehalt von 9·311 g in 100 ccm. Zu dieser Lösung wurde Jod hinzugefügt, ungefähr 20 Minuten in der Kälte bei 5° geschüttelt, schnell filtriert und titriert. Es wurde mit Absicht nicht so lange gewartet, bis alles Jod gelöst war, und die Kohle sich abgesetzt hatte, damit, falls eine chemische Umsetzung stattfand, die Mengen der Reaktionsprodukte wegen der geringen Dauer des Versuchs unmerkbar klein wären. Nachdem das Jod hinzugekommen war, war der Gehalt an Essigsäure 9·505 g in 100 ccm. Dadurch, dass Jod adsorbiert wurde, stieg der Gehalt der Lösung an Essigsäure, und zwar um 0·194 g.

In ähnlicher Weise wurde mit 5 g Tierkohle verfahren. Als Jod hinzukam, stieg der Gehalt der Lösung um 0·128 g Essigsäure.

Jod verdrängt somit adsorbierte Essigsäure, so dass die Lösung konzentrierter wird.

Diese Versuche lassen sich nicht erklären durch die Annahme, dass unter dem katalytischen Einfluss der Kohle Jodwasserstoff entstanden sei, der einen Teil der Kalilauge zur Neutralisation beansprucht, wodurch die Lösung scheinbar konzentrierter an Essigsäure geworden sei, denn bei den vorhergehenden Versuchen nahm die in der Lösung befindliche Menge Jod nach Hinzufügen von Essigsäure ebenfalls zu. Wenn Jodwasserstoff entstanden wäre, hätte sie abgenommen.

Dass bei den letzten Beobachtungen keine nennenswerten Mengen

von Jodwasserstoff sich bilden, geht auch aus folgenden Versuchen hervor. 5 g Tierkohle wurden mit 100 ccm $CHCl_3$ übergossen und Jod bis zur Sättigung hinzugefügt. Nachdem das Ganze 20 Minuten geschüttelt worden war, wurden 10 ccm Wasser hinzugefügt und das Ganze wiederum kräftig durchgeschüttelt. Nach dem Nernstschen Verteilungsgesetz hätte sich das eventuell gebildete HJ zwischen dem Wasser und Chloroform verteilen müssen. In der wässerigen Lösung war aber keine Spur davon enthalten. Somit ergibt sich, dass auch bei den frühern Versuchen sich kein Jodwasserstoff gebildet haben kann.

11. Adsorption von Lösungen in Äthylacetat.

Ich habe noch eine ganze Reihe von Versuchen mit Lösungen in Äthylacetat angestellt. Das benutzte Präparat, von Kahlbaum bezogen, reagierte neutral. Die Beobachtungen sind nicht so sicher, wie die vorhergehenden, da chemische Umsetzungen eintraten, und sich Essigsäure in Äthylacetat nicht genau titrieren lässt. Fügt man nämlich Natronlauge zu Äthylacetat, so findet eine Verseifung statt, und die alkalische Reaktion, welche anfangs auftritt, verschwindet mit der Zeit. Fügt man nochmals Natronlauge hinzu, so kann man wieder erreichen, dass die Lösung neutral reagiert, wenn man nur lange genug umrührt. Die hierdurch hervorgerufenen Fehler konnten aber zum grössten Teil dadurch beseitigt werden, dass man die Lösung stark mit Wasser verdünnte. Die Umsetzung zwischen Basis und Säure erfolgt nämlich, da es sich um eine Ionenreaktion handelt, augenblicklich, die Reaktionsgeschwindigkeit der Verseifung ist dagegen, da es sich um eine Molekularreaktion handelt, verhältnismässig langsam. Ferner wird die Reaktionsgeschwindigkeit der ersten Reaktion durch die Verdünnung nicht beeinflusst, die der zweiten dagegen stark herabgesetzt. Auf diese Weise gelang es, verhältnismässig sichere Werte zu erhalten; deswegen teile ich einige Ergebnisse mit:

a) Adsorption von normaler Essigsäurelösung in Äthylacetat als Ausgangslösung durch 3 g Kohle.

c_1	c_2
5·859	0·1410
3·613	0·1313
2·338	0·1100
1·164	0·0830

b) Adsorption von Jod in Äthylacetat durch 3 g Kohle.

c_1	c_2	c_1	c_2
0·770	0·8567	0·332	0·8519
0·401	0·8557	0·154	0·8200

In 100 ccm einer Essigsäurelösung, die in 1000 g Äthylacetat 60 g Essigsäure enthielt, wurden 1·2545 g Jod gelöst und die Lösung mit 3 g Kohle versetzt. Es wurde adsorbiert an:

Jod 0·6993 g bei einem Gehalt von 0·5552 g in 100 ccm, Essigsäure 0·08 g bei einem Gehalt von 5·91 g in 100 ccm.

Bei einem Gehalt von 0·5552 g Jod in 100 ccm werden 0·86 g Jod adsorbiert, wenn keine Essigsäure zugegen ist; tatsächlich wurden nach dem Hinzufügen von Essigsäure 0·6993 g adsorbiert, also 0·1607 g weniger. Die 0·08 g Essigsäure haben also dadurch, dass sie von der Kohle aufgenommen wurden, 0·1607 g adsorbiertes Jod gewissermassen verdrängt.

Versuche mit 6 g Kohle gaben ein ähnliches Resultat. Da die Zahlen aber aus den oben angeführten Gründen nicht ganz einwandfrei sind, teile ich sie nicht mit.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor: Kohle adsorbiert, wenn sie in Berührung mit einer Lösung von zwei Stoffen *A* und *B* steht, von jedem einzelnen weniger, als wenn sie mit denselben Stoffen *A* und *B* einzeln behandelt wird. Steht Kohle mit einem in irgend einem Lösungsmittel gelösten Körper *A* im Gleichgewicht, und fügt man einen zweiten Stoff *B* hinzu, so verdrängt *B* adsorbiertes *A* und umgekehrt. Die Gesamtmenge, welche adsorbiert wird, wenn zwei Stoffe gleichzeitig in Lösung sich befinden, setzt sich nicht additiv zusammen aus den Mengen, welche adsorbiert werden, wenn nur ein einziger der in Betracht kommenden Stoffe sich in Lösung befindet, sondern ist stets kleiner[1]).

Wir können uns jetzt das folgende, in den Hauptzügen wohl zutreffende Bild über das Wesen der Adsorption bilden. Bringen wir irgend einen benetzenden Stoff mit dem adsorbierenden Körper zusammen, so wird derselbe an der Oberfläche verdichtet, und zwar wird die erste Schicht mit grosser Kraft von der Oberfläche festgehalten, die zweite mit einer geringern, die dritte mit einer noch geringern usw. Die Anziehungskräfte zwischen der Oberfläche und den einzelnen Schichten nehmen nach einer *e*-Funktion ab. Bringen wir nun einen zweiten Stoff mit der Kohle in Berührung dadurch, dass wir ihn lösen, so verdrängen einzelne Moleküle die auf der Oberfläche verdichteten Moleküle des Lösungsmittels. Es bildet sich ein neues Gleichgewicht aus. Wird der zweite Stoff stark adsorbiert, so lagern sich seine Mole-

[1]) Zu dem gleichen Resultat sind inzwischen Masius, Diss. Leipzig 1908, und Michaelis und Rona, Biochem. Zeitschr. **15**, 196 (1908) gekommen.

küle zum grössten Teil an der Oberfläche an, nur wenige befinden sich in der zweiten, dritten usw. Schicht. Nimmt die Konzentration zu, so werden sich noch mehr Moleküle an der Oberfäche verdichten, zu gleicher Zeit nimmt auch die Zahl der in der zweiten, dritten usw. Schicht befindlichen Moleküle zu, und zwar wird die Zahl in der zweiten Schicht mehr zunehmen, als in der dritten usw., bis schliesslich die ganze Oberfläche bedeckt ist, und damit das Maximum der Adsorption erreicht ist. Man erkennt, dass nach dieser Vorstellung auch eine negative Adsorption vorkommen kann, nämlich dann, wenn die Anziehung zwischen der Oberfläche und dem Lösungsmittel gross, und die zwischen der Oberfläche und dem gelösten Stoff klein ist. Zu gleicher Zeit darf die Anziehung zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel nicht gross sein.

12. Schluss.

Aus dieser Arbeit geht hervor, dass für die Adsorption drei Grössen massgebend sind, nämlich das Maximum der Adsorption S, ferner A die Grösse, welche uns ein Mass liefert dafür, wie die Anziehungskraft zwischen der Oberfläche und dem gelösten Stoff mit der Adsorption abnimmt, und schliesslich der Wirkungskoeffizient K. Will man Beziehungen zwischen der Adsorption und andern physikalischen und chemischen Grössen finden, so bleibt nach meiner Meinung kein anderer Weg übrig, als zunächst die Zahlenwerte für diese drei Grössen für eine Anzahl Stoffe festzustellen. Erst wenn dieses Ziel erreicht ist, dürfte es an der Zeit sein, nach Beziehungen zwischen diesen drei Grössen und andern physikalischen Konstanten zu suchen. In meinem Laboratorium sind diesbezügliche Versuche im Gange, und hoffe ich, darüber demnächst berichten zu können.

Zusammenfassung der Resultate.

Als experimentelle Ergebnisse dieser Untersuchung möchte ich anführen:

1. Je nach der Beschaffenheit der Kohle bildet sich das Gleichgewicht verschieden rasch aus.

2. Bei tiefen Temperaturen stellt sich das Gleichgewicht sehr langsam ein. Erhöhung der Temperatur beschleunigt das Eintreten des Gleichgewichts sehr stark.

3. Hat sich der Ausgleich ausgebildet, und verdünnt man die Lösung, so tritt das Gleichgewicht um so schneller ein, je stärker sich die Konzentration ändert.

4. Behandelt man dagegen eine Kohle, nachdem sich das Gleichgewicht hergestellt hat, mit einer konzentrierten Lösung, so tritt das Gleichgewicht langsamer ein, als beim Verdünnen.

5. Es wird eine neue Adsorptionsisotherme abgeleitet:

$$\ln \frac{S}{S-x} - Ax = C\left(\frac{a}{v}\right),$$

wo S das Maximum der Adsorption, x die adsorbierte Menge, a die Gesamtmenge der gelösten Substanz, v das Volumen und A und C Konstanten bedeuten, die von der Menge der angewandten Kohle abhängig sind.

6. Kohle adsorbiert, wenn sie in Berührung mit einer Lösung von zwei Stoffen A und B steht, von jedem einzelnen weniger, als wenn sie mit denselben Stoffen A oder B einzeln behandelt wird. Steht Kohle mit einem in irgend einem Lösungsmittel gelösten Stoff A im Gleichgewicht, und fügt man einen zweiten Stoff B hinzu, so verdrängt B adsorbiertes A und umgekehrt. Die Gesamtmenge, welche adsorbiert wird, wenn zwei Stoffe sich gleichzeitig in Lösung befinden, setzt sich nicht additiv zusammen aus den Mengen, welche adsorbiert werden, wenn nur ein einzelner der in Betracht kommenden Stoffe sich in Lösung befindet, sondern ist stets kleiner.

Münster i. W., Physikalisches Institut,
28. August.

Nachweis der von der molekularkinetischen Theorie geforderten Bewegungen gelöster Moleküle.

Von

The Svedberg.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 18. 9. 10.)

In einem frühern Aufsatz[1]) habe ich gezeigt, dass die Bewegungen der Teilchen in kolloiden Lösungen eine derartige ist, dass die mittlere Abweichung von dem Mittelwert der in einem bestimmten, optisch abgegrenzten Volumen befindlichen Anzahl von Teilchen mit dem von der molekularkinetischen Theorie geforderten Wert übereinstimmt. Dieser Umstand, im Verein mit frühern sowohl von mir als von andern Forschern durch Messung der Brownschen Bewegung gewonnenen Erfahrungen zeigen, dass die kolloiden Lösungen genaue Modelle der molekularkinetischen Theorie darstellen. Der daraus gefolgerte Beweis für die Richtigkeit der atomistischen Auffassung der Materie ruht jedoch nur auf einem Analogieschluss. Gelänge es aber nachzuweisen, dass auch in „echten", d. h. molekular- oder iondispersen Lösungen Inhomogenitäten auftreten, in der Weise, dass der Wert einer gewissen Eigenschaft zeitliche Schwankungen von der von der Molekulartheorie geforderten Grösse unterworfen ist, so wäre damit ein schwerwiegendes Argument für die Richtigkeit der Atomistik erbracht.

*

Wenn die von einer radioaktiven Substanz ausgesandten α-Teilchen mittels der optischen[2])[3]) oder elektrischen[3]) Methode in irgend einer Weise registriert werden, so zeigt sich, dass die Anzahl der in gleichen Zeiten ausgesandten Teilchen nicht gleich ist. Dies beruht nach der Rutherfordschen Zerfallstheorie darauf, dass die radioaktiven Atome zu verschiedenen Zeiten den Moment des Instabilwerdens erreichen. Mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung kann die mittlere Abweichung von der mittlern Anzahl der Atome, welche in einer gewissen Zeit zerfallen,

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 547 (1910).

[2]) E. Regener, Ber. d. d. phys. Ges. **6**, 78 (1908); Sitzungsber. d. K. Preuss. Akad. d. Wiss. 1909, 948.

[3]) E. Rutherford und H. Geiger, Proc. Roy. Soc. A. **81**, 141 (1908).

berechnet werden. Dies ist von E. v. Schweidler[1]) ausgeführt worden. Er zeigt, dass die mittlere relative Abweichung δ_1 vom Mittel ν gleich $\frac{1}{\sqrt{\nu}}$ ist. Mittels seiner optischen Methode zur Zählung der α-Teilchen konnte E. Regener[2]) diese Beziehung experimentell verifizieren, indem er z. B. in einem gewissen Fall 55·6% fand, wo die Theorie 56·2% forderte. Seine Messungen wurden alle an festen Präparaten ausgeführt.

Wird aber statt eines festen Präparats eine radioaktive Lösung in Betracht gezogen, so muss nach der molekularkinetischen Theorie die Anzahl der radioaktiven Moleküle in einem gewissen „gedacht" abgegrenzten Volumen Schwankungen unterworfen sein, und infolgedessen müssen die Schwankungen in der Produktion der α-Teilchen in diesem Volumen grösser ausfallen als für ein festes Präparat.

Die mittlere Abweichung vom Mittelwert infolge der Molekularbewegung soll nun $\frac{2\,.\,\nu^k.e^{-\nu}}{k!} = \delta_1$ betragen[3]), wo ν die mittlere Anzahl der Moleküle, k die grösste ganze Zahl, welche gleich oder kleiner als ν ist; d. h. wenn ν eine ganze Zahl ist, ist $k = \nu$; wenn ν keine ganze Zahl ist, so ist k die nächst kleinere ganze Zahl.

Die mittlere Abweichung vom Mittelwert infolge des unregelmässigen Zerfalls der radioaktiven Atome ist gleich $\frac{1}{\sqrt{\nu}} = \delta_2$[4]).

Um daraus die totale mittlere Abweichung zu berechnen, sollte man eigentlich zu den diesen obigen Formeln zugrunde liegenden Wahrscheinlichkeiten zurückkehren, dieselben zusammensetzen und dann aus der zusammengesetzten Wahrscheinlichkeit die totale mittlere Abweichung ermitteln. Ein Vergleich mit den Resultaten der Fehlerrechnung lehrt aber, dass wir mit ziemlich grosser Sicherheit behaupten können, dass diese totale Abweichung durch die Formel:

$$\delta = \sqrt{\delta_1^2 + \delta_2^2}$$

für unsere Zwecke hinreichend genau wiedergegeben wird. Nach der molekularkinetischen Theorie sollte also:

$$\delta = \sqrt{\left(\frac{2\,.\,\nu^k.e^{-\nu}}{k!}\right)^2 + \frac{1}{\nu}}$$

---

[1]) Prem. Congrès int. pour l'étude de la Radiologie et de l'Ionisation, Liège 1905; Beibl. **31**, 356 (1907).

[2]) Siehe den Bericht von E. Meyer im Jahrb. d. Radioakt. **5**, 446 (1908). Während der Korrektur ist eine Untersuchung von E. Rutherford u. H. Geiger in Phil. Mag. (6) **20**, 698 (1910) über demselben Thema erscheinen.

[3]) M. v. Smoluchowski, Boltzmannfestschrift, Leipzig 1904, S. 626.

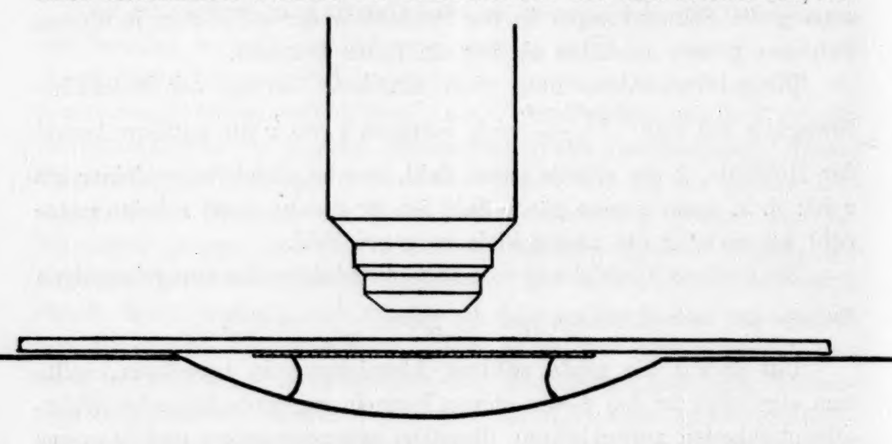
[4]) E. v. Schweidler, loc. cit.

sein. Da nun ν und δ gemessen werden können, so lässt sich diese Beziehung experimentell prüfen.

Zu diesem Zwecke benutzte ich die Methode von E. Regener[1]) in folgender Form (siehe nachstehende Figur).

Auf einem Objektträger mit konkavem Anschliff wurde ein Tropfen der zu untersuchenden radioaktiven Lösung gebracht und darauf ein Deckgläschen gelegt, dessen Unterseite mit fluoreszierendem Zinksulfid bedeckt war[2]).

Das Präparat wurde dann auf dem Tische eines Mikroskops montiert und in ein vollständig verdunkeltes Zimmer gebracht. Mit Hilfe eines Morsetasters konnten die Szintillationen auf dem rotierenden, be-



russten Zylinder eines guten Chronographen in üblicher Weise registriert werden. Wie E. Regener bemerkt hat, ist es vorteilhaft, mittels einer kleinen Glühlampe das Präparat während der Beobachtung ganz schwach zu beleuchten, damit das Auge die zu beobachtende Fläche gut fixieren kann.

Als radioaktive Substanz benutzte ich Poloniumchlorid. Die Reichweite der α-Strahlen von Polonium ist in Luft 3·86 cm und also in

[1]) Ber. d. d. phys. Ges. **6**, 78 (1908).

[2]) Um eine möglichst gleichförmige und lückenlose Schicht von Zinksulfid zu erhalten, wurde das gut gereinigte Deckgläschen mit einer xylolischen Lösung von Kanadabalsam möglichst dünn bestrichen, worauf nach Verdunsten des grössten Teils des Xylols das fein gepulverte Zinksulfid (von der Chininfabrik in Braunschweig bezogen) mit dem Finger eingerieben wurde. Nach einiger Übung gelang es in dieser Weise, sehr gute Zinksulfidschirme ans Deckgläschen herzustellen. — Vgl. E. Regener, Ber. d. d. phys. Ges. **6**, 79 (1908).

Wasser etwa 0·005 cm, wenn in erster Annäherung umgekehrte Proportionalität zwischen Reichweite und Dichte des absorbierenden Mediums angenommen wird. Man erhält also in der Lösung ein „optisch abgegrenztes“ Volumen in Form eines Zylinders von 0·005 ccm Höhe und einer Grundfläche, die von der Vergrösserung und der Okularblende des Mikroskops bestimmt wird.

Das verwendete Poloniumchlorid hatte ich durch Kombinieren der von F. Giesel[1]) und von Frau Curie und A. Debierne[2]) angegebenen Methoden hergestellt. Als Ausgangsmaterial dienten 5 kg Bleichloridrückstände aus Pechblende (von Braunschweig bezogen). Dies wurde sechsmal mit konzentriertem HCl digeriert und viermal mit warmem Wasser gewaschen. Die Extrakte und Waschwässer wurden konzentriert, das ausgeschiedene $PbCl_2$ weggenommen und der Rückstand nach vollständigem Eindampfen und Wiederauflösen in Wasser mit H_2S gefällt. Der Niederschlag wurde durch Zentrifugieren abgetrennt und gewaschen, mit gelbem Schwefelammonium digeriert, wieder in gleicher Weise abgetrennt und gewaschen und schliesslich mit konzentriertem HCl gekocht. Den resultierenden kleinen Niederschlag löste ich in HNO_3 und fügte dann NH_3 im Überschuss zu. Der so erhaltene Hydratniederschlag wurde durch Zentrifugieren abgetrennt und gewaschen, mit Na_2CO_3 gekocht, wieder zentrifugiert, in HCl gelöst und schliesslich mit $SnCl_2$ gefällt. Den sehr aktiven Niederschlag löste ich in konzentriertem HCl unter Zusatz von einem Tropfen konzentrierter HNO_3. Die nach Eindampfen auf dem Wasserbade erhaltene Substanz löste sich in HCl-haltigem Wasser glatt auf. Ein gewisser Überschuss an HCl zeigte sich immer als nötig, weil in reinem Wasser ein feiner weisser Niederschlag (Oxychlorid?) entstand.

Die Notwendigkeit, mit einer sauren Lösung zu arbeiten, war insofern für meine Zwecke nachteilig, als das Zinksulfid von der überschüssigen Säure unter H_2S-Entwicklung langsam zersetzt wurde, was seinerseits eine Abscheidung des gelösten Poloniums auf das Zinksulfid in Form von Sulfid zur Folge hatte. Durch besondere Versuche wurde aber festgelegt, dass wenn es mit der Registrierung der α-Teilchen unmittelbar nach Auflegen des Zinksulfidschirms auf das Poloniumchlorid begonnen wurde, und dieselbe nicht länger als eine Stunde dauerte, die erwähnte Fehlerquelle keinen Einfluss auf die Resultate ausübte.

Um über die Angemessenheit der Versuchsanordnung und die Genauigkeit der Registrierungen Aufschluss zu erhalten, bestimmte ich

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1059 (1908).
[2]) Compt. rend. **150**, 386 (1910).

auch die zeitlichen Schwankungen eines festen Poloniumpräparats. Zu diesem Zwecke wurde ein *Cu*-Blech mit der Poloniumchloridlösung während etwa 30 Minuten in Kontakt gebracht, dann gut ausgewaschen und auf dem so aktivierten Blech der Zinksulfidschirme direkt aufgelegt und die Szintillationen in oben angegebener Weise registriert.

In nachstehender Tabelle sind die ausgeführten Bestimmungen zusammengestellt.

Beobachtungsobjekt	Totale Zeit der Registrierung in Sek.	ν für 10 Sek.	δ in Prozent		
			beob.	ber.	Diff.
Po auf *Cu* ausgefällt	1200	5·62	41·3	42·2	— 0·9
" " " "	1500	5·55	43·4	43·3	+ 0·1
Po-Chlorid in *HCl*-haltigem Wasser gelöst	1500	3·49	71·5	68·8	+ 2·7
Dasselbe	2000	4·76	55·3	58·6	— 3·3
Dasselbe	1900	2·24	83·4	80·5	+ 2·9

Die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Werte ist sehr befriedigend. Bei den Poloniumlösungen sind die Differenzen etwas grösser als bei den festen Poloniumpräparaten, was davon herrühren dürfte, dass die Szintillationen für Lösungen infolge der dabei auftretenden grossen und schnellen Schwankungen viel schwieriger zu registrieren sind als für feste Präparate.

*

Die vorstehende Untersuchung hat also gezeigt, dass auch in „echten“ Lösungen spontan zeitliche Konzentrationsunterschiede auftreten, und zwar in einer Grösse, die mit dem von der molekularkinetischen Theorie geforderten Wert genau übereinstimmt.

Herrn Dr. E. Regener, dem ich mehrere Auskünfte und Ratschläge hinsichtlich seiner Methode zur Zählung der α-Teilchen verdanke, sowie Herrn Professor Hj. Öhrwall, der in entgegenkommendster Weise die für diese Untersuchung nötige Registriereinrichtung zu meiner Verfügung stellte, möchte ich auch an dieser Stelle bestens danken.

Chemisches Universitätslaboratorium Upsala,
15. September 1910.

Einige Bemerkungen über die Dampfdruckkurven.

Von

D. E. Tsakalotos [1]).

(Eingegangen am 11. 7. 10.)

1. Negative Kurven.

In einer frühern Notiz [2]) haben wir dargetan, dass die negativen Dampfdruckkurven binärer Gemische nicht immer ein Beweis für die Existenz einer molekularen Verbindung zwischen den beiden Bestandteilen des Gemisches darstellen. In dieser Notiz sind alle in der Zawidzkischen Zusammenfassung erwähnten Systeme, die ein Dampfdruckminimum aufweisen, erörtert worden [3]). Es existieren noch einige andere Systeme, die eine negative Dampfdruckkurve besitzen, die Systeme Wasser + Hydrazin, Chloroform + Methylacetat, Fettsäure + Amine [4]). Für diese Systeme ist die Existenz einer molekularen Verbindung recht wahrscheinlich. Ausserdem zeigt das System Chloroform + Äther ein Dampfdruckminimum. Die Gesamtheit einiger physikochemischer Eigenschaften des von Dolezalek [5]) erwähnten Systems macht die Existenz einer molekularen Verbindung von der Formel:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!> O = CHCl_3$$

zwischen dem Chloroform und dem Äther wahrscheinlich. Die Viskositätsmengen von Thorpe und Rodger [6]) führen ebenfalls zu dem gleichen Schluss.

---

[1]) Aus dem Französischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Tsakalotos, Zeitschr. f. physik. Chemie 7, 667 (1910). 71,

[3]) Das System Methylalkohol und Äthyljodid, das in der Zusammenfassung Zawidzkis als eine negative Dampfdruckkurve aufweisend erwähnt wird, zeigt nach neuern Messungen eine positive Dampfdruckkurve [Ryland, Amer. Chem. Journ. **22**, 384 (1899)].

[4]) Vgl. Kuenen, Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen, Leipzig, 1906, S. 129.

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 727 (1908).

[6]) Journ. Chem. Soc. **71**, 360 (1897).

Die Dichten dieses Systems, das wir bei 18·2° gemessen haben, sind alle niedriger als das arithmetische Mittel.

Äther %	Äther, Konzentration in Molen auf 100 Mole	$d\frac{18{\cdot}2^{0}}{4}$ [1]	
0	0	1·483	
15·66	23·04	1·283	
37·65	49·34	1·074	[1 Mol $(C_2H_5)_2O$ + 1 Mol $CHCl_3$]
70·77	79·53	0·8533	
100	100	0·7165	

Wir haben keine plausible Erklärung für den negativen Verlauf der Dichtekurve dieses Systems finden können.

Die Existenz der Verbindung Chloroform—Äther hat ein besonderes Interesse. Man könnte damit eine in der Medizin wohlbekannte Erscheinung, die gemischte Narkose, erklären, also die Tatsache, dass die Narkose durch ein Gemisch von Äther und Chloroform kräftiger wirkt als die Narkose mit Hilfe einer der beiden Bestandteile für sich. Diese Tatsache wäre durch die Annahme einer Änderung der Energie des Gemisches infolge der Bildung der molekularen Verbindung erklärlich.

2. Positive Kurven.

(Association des Sauerstoffs im flüssigen Zustand.)

Die Systeme, die positive Dampfdruckkurven aufweisen, wären nach Dolezalek binäre Systeme, von denen wenigstens ein Bestandteil im flüssigen Zustand associiert ist. In seiner zweiten Abhandlung: „Zur Theorie der binären Gemische und konzentrierten Lösungen“[2], hat Dolezalek, indem er sich auf die Messungen von Inglis stützte, wonach die Partialdruckkurven des Sauerstoffs und des Stickstoffs im binären Gemisch nach oben konvexe Kurven sind, geschlossen, dass der Sauerstoff im flüssigen Zustand polymerisiert sein muss. Durch Berechnung der Association des Sauerstoffs nach seinen Formeln findet Dolezalek, dass der flüssige Sauerstoff 3·03 Mole O_2 und 1 Mol O_4 enthält, dass er also zu 20% associiert ist. Das Molekulargewicht des flüssigen Sauerstoffs bei der absoluten Temperatur 74·7° wäre $M = 32\,\frac{3{\cdot}03 + 2}{4{\cdot}03} = 40$, und der Associationsfaktor wäre gleich 1·25.

Anderseits ist durch die Untersuchungen von Baly und Donnan[3])

[1]) Dichten bestimmt mittels einer Collotschen Wage.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 71, 191 (1910).

[3]) Phil. Mag. 69, 517 (1900).

gezeigt worden, dass die Berechnung der molekularen Association nach der Methode der Temperaturkoeffizienten der Oberflächenenergie zu dem Wert 1·17 für den Associationskoeffizienten des flüssigen Sauerstoffs führt. Dieses Resultat stimmt fast mit den Schlussfolgerungen Dolezaleks überein.

Aber die molekulare Association kann auch nach andern Methoden berechnet werden. Eine derartige Methode liefert uns das Studium der Siedepunktsbestimmungen. Die experimentell bestimmte Siedepunktskonstante (E) des Sauerstoffs beträgt 2·9. Nach der van 't Hoffschen Formel $E = \frac{0{\cdot}02\,T^2}{2}$ berechnet, ergibt sich die gleiche Konstante $E = 2{\cdot}8$. Dise Formel ist unabhängig vom Molekularzustand des Lösungsmittels.

Die Siedepunktskonstante kann auch nach der Formel[1]):

$$E = M \frac{1}{475 \frac{\log T}{T} - 0{\cdot}35}$$

berechnet werden. Nach dieser Formel findet man für Sauerstoff $E = 2{\cdot}9$, was bei Polymerisation des Sauerstoffs nicht der Fall wäre, denn, wie gezeigt worden ist, gilt diese Formel nur für im flüssigen Zustand normale Stoffe.

Neuerdings hat Walden[2]) gezeigt, dass die Siedepunktskonstante auch nach der Formel:

$$E = \frac{0{\cdot}00043\,T^2}{a^2} \log T$$

berechnet werden kann, wo a die spezifische Kohäsion bedeutet. Diese Formel gilt nur für im flüssigen Zustand normale Stoffe und kann infolgedessen bei der Untersuchung der Molekularassociation als Kriterium dienen. Für Sauerstoff findet man $E = 2{\cdot}89$, wo ebenfalls gegen die Association des flüssigen Sauerstoffes spricht. Walden hat auch gezeigt, dass man das Molekulargewicht einer Flüssigkeit nach der Formel:

$$M = \frac{0{\cdot}435\,T}{a^2} \log T$$

berechnen kann. So berechnet ergibt sich das Molekulargewicht des flüssigen Sauerstoffs zu $M = 32{\cdot}5$.

Stellen wir die oben erwähnten Resultate zusammen, so haben wir für den Associationsfaktor des flüssigen Sauerstoffs die folgenden Werte:

---

[1]) Tsakalotos, Compt. rend. **114**, 1104 (1907).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 257 (1909).

I	Dolezalek	1·25
	Baly und Donnan	1·17
II	Walden	1·02
	Tsakalotos	1·00

Nach den Messungen I ist der Sauerstoff im flüssigen Zustand associiert, nach den Messungen II ist er eine vollkommen normale Flüssigkeit. Es ist schwer, sich darüber auszusprechen, welche der beiden Reihen die richtigere ist. Die Tatsache, dass sich die Resultate der zweiten Reihe auf eine grössere Zahl experimenteller Ergebnisse stützen, als diejenigen der ersten Reihe, lässt uns das normale Verhalten des Sauerstoffs im flüssigen Zustand als wahrscheinlicher vorkommen.

Athen, Chemisches Laboratorium der Universität.

Berichtigung.

Von
Max Trautz.

(Eingegangen am 1. 8. 10.)

In meiner Abhandlung: Der Temperaturkoeffizient chemischer Reaktionsgeschwindigkeiten. IV. (Zeitschr. f. physik. Chemie **68**) ist auf S. 297 unten die Gleichung für $\frac{dc}{dt}$ zu ersetzen durch:

$$\frac{dc}{dt} = (k_\alpha + k_\beta + \cdots)\,(a_1)^{\nu_1}\,(a_2)^{\nu_2}\cdots,$$

so dass die unbestimmten Temperaturfunktionen α, β usw. fortfallen und S. 298, Zeile 6 von oben die Worte: „auf die α, β,..., d. h.", auf S. 300, Zeile 4 und 5 von oben die Worte: „jeweils multipliziert mit den Anteilfaktoren α, β... und dividiert durch deren Summe", sowie auf S. 315, Zeile 5 von unten die Worte: „und der Temperaturfunktionen α, β usw." zu streichen sind. Da in der Abhandlung sonst nirgends von der frühern Formulierung Gebrauch gemacht wurde, so ändert sich weiter nichts.

Durch diese Formulierung, wobei keine Anteilfaktoren eintreten, gewinnt die Theorie zweifellos sehr an Prüfbarkeit und Einfachheit.

Ich möchte bei dieser Gelegenheit darauf hinweisen, dass die Formel 27 in der zitierten Arbeit auch dann noch gilt, wenn man unter q_0 nicht die ganze Wärmetönung der Zwischenreaktion versteht, welche Deutung einstweilen die einfachste ist, und ferner, dass die Einführung einer Proportionalität zwischen Geschwindigkeitskonstante — sagen wir der Gegenreaktion — und Gleichgewichtskonstante zwischen den Stoffen der Gegenreaktion einerseits, dem „Zwischenstoff" anderseits, theoretisch bedenklich erscheint, weil (Eigenschaften noch gar nicht vorhandener Stoffe die Geschwindigkeit der Reaktion dann beeinflussen müssten), mit dem vorliegenden Experimentalmaterial nicht wesentlich bessere Übereinstimmung gibt und nicht zuletzt ganz allgemein eine „absolute chemische Reaktionsgeschwindigkeit $\varkappa$" liefert, die im allgemeinen von Fall zu Fall verschiedene Dimension hätte, und damit wäre eine der grössten Vereinfachungen, die sich durch die Theorie erzielen lassen, wieder verloren.

Heidelberg, 22./7. 1910.

Bemerkung über die Wärmetönung des Clark-Elements.

Von

F. Pollitzer.

(Eingegangen am 8. 10. 10.)

Für das Clark-Element hat E. Cohen[1]) die Übereinstimmung der auf Grund des zweiten Hauptsatzes aus dem Temperaturkoeffizienten der E. K. berechneten Wärmetönung mit der kalorimetrisch bestimmten nachzuweisen gesucht, indem er auf die Lösungsvorgänge des Zinksulfats Rücksicht nahm. Wie sich bei Gelegenheit der Berechnung der E. K. des Clark-Elements aus thermischen Daten, wobei es auf den genauen Wert der Wärmetönung ankommt, herausgestellt hat, bedürfen die Berechnungen Cohens insofern einer Korrektur, als ihnen der antiquierte Jahnsche Wert des elektrischen Wärmeäquivalents (1 Wattsek. = 0·2362 kal.) zugrunde liegt, der nach den neuern Messungen um mehr als 1% zu klein ist. Rechnet man mit dem jetzt allgemein angenommenen Wert[2]) 0·2387, so ergibt sich die Wärmetönung aus den Messungen der E. K. der P. T. Reichsanstalt für 18° zu:

$$Q = 82402 \text{ kal.}$$

statt 81490 (Cohen), und die vermeintliche Übereinstimmung mit der aus den Bildungs-, bzw. Lösungswärmen bestimmten Zahl 81127 kal. verschwindet. Der Fall kann also noch nicht als geklärt betrachtet werden.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 62 (1900).

[2]) Vgl. z. B. Nernst, Theoret. Chem. 6. Aufl. 1909, S. 718.

Berlin, Physik.-chem. Institut der Universität,
September 1910.

Berichtigung.

In dem Aufsatz: „The Svedberg und Nils Pihlblad, Über einen neuen Beweis für die körperliche Existenz der Moleküle“ sind in Fig. 10 auf S. 535 die Buchstaben *A* und *B* auszutauschen.

Autoren-Register zu Band LXXI, LXXII, LXXIII und LXXIV.

R bedeutet Referat.

Sach-Register zu Band LXXI, LXXII, LXXIII und LXXIV.

Druck von Poeschel & Trepte in Leipzig.

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN LEIPZIG, G. BREDIG IN ZÜRICH,
J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA,
F. HABER IN KARLSRUHE, A. HANTZSCH IN LEIPZIG, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG,
M. LE BLANC IN LEIPZIG, H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE,
W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM,
L. PFAUNDLER IN GRAZ, SIR W. RAMSAY IN LONDON, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE,
R. SCHIFF IN PISA, W. SPRING IN LÜTTICH, T. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN RIGA,
R. WEGSCHEIDER IN WIEN

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD
EMER. PROFESSOR D. UNIVERS. ZU LEIPZIG

UND

J. H. VAN 'T HOFF
PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN

LXXIV. BAND. 6. HEFT

MIT 15 FIGUREN IM TEXT,
SOWIE AUTOREN- UND SACH-REGISTER ZU BAND LXXI—LXXIV

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1910

Ausgegeben am 15. November 1910.